

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E. A. P. FÍSICA

Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental.

TESIS

para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Wiliam Víctor Trujillo Herrera

Lima – Perú

2013

A mis padres y hermanos

Agradecimientos

A mi asesor de tesis el Dr. Angel Bustamante Domínguez por la confianza depositada y por todo el apoyo dado durante la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial a los profesores Jochen Litterst y Elisa Baggio-Saitovitch por las valiosas discusiones y sugerencias a lo largo del proceso de investigación de la tesis.

A Mariana Giffoni y Paulinha Aguiar por todo el apoyo brindada en el proceso de preparación de las muestras.

A mis amigos quienes directa y/o indirectamente, ayudaron en la formulación de las ideas para la redacción de la presente tesis.

A la FCF-UNMSM, CLAF y CBPF por las facilidades brindadas para el desarrollo de la tesis.

Resumen

El presente trabajo consiste en la síntesis nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico (LA), ácido oleico (AO) y etilendiamino tetraacético (EDTA), los cuales son moléculas orgánicas biocompatibles. La síntesis fue realizada usando una ruta química, método de co-precipitación. Este ruta permite la producción de NPs funcionalizadas usando una infraestructura básica y de bajo costo de producción, esto último muy importante, principalmente, si consideramos el potencial de aplicaciones en el campo de la remediación ambiental, el cual es un tema muy sensible en el Perú. Para el caso de las aplicaciones biomédicas la ruta química es también la mejor alternativa sin embargo en este caso se requiere una caracterización mas exhaustiva y pruebas clínicas.

Después de síntesis de las NPs funcionalizadas estos fueron caracterizados con las técnicas: difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia Mössbauer (MS), magnetometría de muestra vibrante (VSM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA).

Del análisis realizados mediante las diferentes técnicas se concluyeron que las NPs funcionalizadas son de muy buena calidad. Todas ellas fueron magnéticas con magnetización de saturación de 60 emu/g, para el caso de las NPs recubiertas con AL. Las medidas de DRX y TEM mostramos que las NPs tiene un tamaño promedio entre 9 y 11 nm con estructura cristalina spinel con parámetro de red de 8.37 Å. De las medidas XPS determinamos que los átomos de hierro tiene valencia +3 y +2, con una relación total de átomos de hierro $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ de 2:1. De las medidas FTIR mostramos que las moléculas AL, AO y EDTA están químicamente ligados a la superficie de las NPs. Mediante las medidas TGA logramos calcular el numero de moléculas funcionalizadas. En el caso de las NPs recubiertas con AL y AO fueron de 1974 y 1486, respectivamente.

Abstract

This work involves the synthesis of magnetite nanoparticles functionalized with lauric acid (LA), oleic acid (OA) and ethylenediaminetetraacetic (EDTA), organic molecules which are biocompatible. The synthesis was carried out using a chemical route, co-precipitation method. This route allows the production of NPs functionalized using a basic infrastructure, low cost of production, the latter very important, especially if we consider the potential applications in the field of environmental remediation, which is a very sensitive issue in Peru. In the case of biomedical applications also chemical route is the best alternative in this case however requires a more extensive characterization and clinical trials.

After synthesis of functionalized NPs these were characterized with the techniques: X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Mössbauer spectroscopy (MS), vibrating sample magnetometry (VSM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry analysis (TGA).

Of the analysis made by the different techniques we concluded that functionalized NPs are of very good quality. All were magnetic with magnetic saturation of 60 emu/g , for the case of NPs coated with AL. The XRD and TEM measurements show that the NPs have an average size between 9 and 11 nm with spinel crystal structure with lattice parameter of 8.37 \AA . XPS measures determined that iron atoms has a valence of +3 and +2, with a total ratio of iron atoms $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ of 2:1. Of the FTIR measurements we show that AL, AO and EDTA molecules are chemically bound to the surface of the NPs. By TGA measures we calculate the number of functionalized molecules. In the case of NPs coated with AL and AO were 1974 and 1486, respectively.

Índice general

1. Introducción	1
2. Propiedades Básicas de Nanocristales y Nanomagnetismo	9
2.1. Propiedades dependientes del tamaño en nanocristales	9
2.2. Magnetismo en la materia	11
2.3. Orden Magnética	12
2.4. Interacción Dipolar Magnética	13
2.5. Interacción de intercambio directo	13
2.6. Interacción de intercambio indirecta (Superintercambio)	15
2.7. Anisotropía Magnética	17
2.8. Superparamagnetismo en partículas con anisotropía uniaxial	17
2.8.1. Fluctuación Magnética	20
2.9. Propiedades magnéticas en nanopartículas	21
3. Síntesis de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos	34
3.0.1. Síntesis en fase líquida	35
3.1. Formación de fase sólida de magnetita y maghemita	36
3.2. Métodos Químicas de Síntesis	41
3.2.1. Co-precipitación	41
3.2.2. Tecnología de micelas inversas y micro-emulsión	44
3.2.3. Temólisis de precursores	44
3.2.4. Reacción hidrotermal	45
3.3. Métodos de protección de nanopartículas	46
3.3.1. Recubrimientos orgánicos	46
3.3.2. Surfactantes	47
3.3.3. Funcionalización de nanopartículas de óxidos de hierro	52
4. Técnicas de Caracterización	54
4.0.4. Espectroscopia Mössbauer	54
4.0.5. Difracción de Rayos X (DRX)	62
4.0.6. Técnicas de Magnetometría	63
4.0.7. Magnetometría DC	64
4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA)	68
4.1.1. Información que puede proporcionar el uso de la técnica TG	70
4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	70
4.2.1. Descripción de la técnica	71

4.2.2.	Interacción de la radiación X sobre la materia	72
4.2.3.	Energía de enlace y ajuste químico	74
4.2.4.	Características de los espectros	77
4.2.5.	Instrumentación	79
4.3.	Espectroscopia infrarroja (FTIR)	81
4.3.1.	Absorción y emisión de radiación	83
4.3.2.	El espectro infrarrojo	84
4.3.3.	El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier	86
4.3.4.	Vibraciones Moleculares	89
4.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	92
4.4.1.	Base teórica	93
5.	Preparación de Muestras, Resultados y Discusión	95
5.1.	Difracción de de rayos-X	104
5.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	107
5.3.	Espectroscopia Mössbauer y Magnetometría	107
5.4.	Medidas de XPS	114
5.5.	Espectroscopia infrarrojo (FTIR)	118
5.6.	Análisis de termogravimetría (TGA)	126
6.	Conclusiones y Perspectivas	130
A.	Apéndice	133
A.1.	Spin, Distribución de Eletrones y Números Cuánticos	133
A.1.1.	Spin Electrónico	133
A.1.2.	Distribución de electrones en el átomo	134
A.1.3.	Números cuánticos	135
A.2.	Origen del Magnetismo en la Materia	135
A.2.1.	Magnetismo débil inducido	136
A.2.2.	Orden magnética, interacción de intercambio	137
A.3.	Espectroscopia Mössbauer	140
A.3.1.	Corrimiento isomérico δ_{IS}	140
A.3.2.	Momento cuadrupolar Δ_{EQ}	141
A.3.3.	Interacción magnética hiperfina (B_{HF})	144
A.3.4.	Interacción magnética y eléctrica combinada	146
A.3.5.	Espectroscopia Mössbauer con campo externo	146
	Referencias Bibliográficas	149

1

Introducción

El potencial de la nanotecnología [1] en las diferentes áreas del conocimiento se ha incrementado sustancialmente en los últimos años. Por ejemplo, recientemente se ha abierto un área multidisciplinar de investigación denominado nanomedicina [2, 3] cuya finalidad es la detección y el tratamiento de enfermedades usando nanopartículas (NPs), por debajo de los 100 nanómetros (nm), lo cual favorece la implementación de nuevas funcionalidades. Del mismo modo, en el otro extremo tenemos el área de la remediación ambiental, el cual es un área de creciente interés, principalmente en los países mineros, específicamente por la creciente contaminación de las reservas de agua dulce superficiales y subterráneas con metales pesados, producto de los relaves mineros. Es este tema se ha tomado con gran interés el uso de nanopartículas magnéticas para la remoción de metales pesados.

Entre los materiales usados para las aplicaciones biomédicas y remediación ambiental, las nanopartículas de óxido de hierro presentan una gran versatilidad gracias a sus propiedades magnéticas que ofrecen un gran potencial para su uso en ambas áreas. Estas nanopartículas pueden ser producidas en una amplia gama de tamaños, comúnmente entre 5 y 40 nm, cuyo tamaño depende de las condiciones de preparación y cuyas propiedades magnéticas dependen de la calidad de su estructura cristalina y su composición química, principalmente.

entre los óxidos de hierro, los más usados son la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$). El control de parámetros tales como el pH y la temperatura durante su proceso de síntesis, permite obtener nanopartículas con características superparamagnéticas y altos valores de imanación lo cual favorece su uso como agente de contraste o como inductor de calor. Cuando estas nanopartículas llegan a la membrana de las células, son internalizadas en el citoplasma. Una vez en el interior de las células y mediante la aplicación de campos magnéticos alternos, las nanopartículas transforman la radiación magnética en calor local. Cuando esto se realiza en condiciones adecuadas, se puede controlar el aumento de temperatura de la célula para que llegue hasta los 42 - 43 °C. A esta temperatura las células inician diversos procesos que conducen a la muerte celular (también llamado de hipertermia). Esta aplicación de las nanopartículas para generar la muerte celular tiene un gran potencial oncológico [4], actualmente se viene realizando las investigaciones correspondientes y los primeros ensayos clínicos. Por otro lado, también estas nanopartículas pueden ser empleadas como un soporte para transportar biomoléculas, por ejemplo, fármacos o anticuerpos.

Teniendo en cuentas las potencialidades de la nanomedicina se han formado diversos grupos para el desarrollo del tema, como por ejemplo el consorcio europeo coordinado por *ATOS Spain S.A.* e *IMDEA Nanociencia* cuyo objetivo es el desarrollo y validación de nanosistemas para la detección y eliminación de cáncer de mama y páncreas. La tecnología del proyecto se basa en la funcionalización de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4). El proyecto, denominado *MultiFun* [5], integra a 16 instituciones europeas entre las que se figuran socios industriales, centros de investigación, universidades y hospitales (ver Fig. 1.1), ha sido financiado con 9.8 millones de euros dentro del Programa Marco de la Comisión Europea. *MultiFun* inició sus actividades en Junio de 2011.

No es exagerado decir que un avance revolucionario se está realizando en esta área. Esto debido a los avances en la preparación y la estabilización de las partículas magnéticas de tamaño nanométrico y el desarrollo simultáneo



Figura 1.1: Instituciones que integran en proyecto *MultiFun*.

de técnicas de caracterización física, principalmente. Los logros en este campo han hecho posible la preparación de nanopartículas metálicas recubiertos con polímeros y diversas moléculas funcionales. En tales sistemas, se han encontrado una serie de fenómenos inusuales: tales como un fuerte efecto magnetocalórico anómalo, entre otros. Las características magnéticas de las nanopartículas (magnetización de saturación, coercividad, y otros) son, por regla general, comparables o incluso superiores a las de los materiales *bulk*. Todo esto sugiere que los materiales que contienen nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético (SPIONs) tienen un gran potencial para su uso como sensores magnéticos (en biología y la medicina), administración local de fármacos, tomografía por resonancia magnética, etc. Así como la revolucionaria técnica de formación de imágenes en tiempo real 3D *in vivo* [7, 8] usando nanopartículas de óxidos magnéticas de hierro (MPI¹) funcionalizado, actualmente esta técnica viene siendo desarrollada e implementada por la Philips para su uso en la medicina (ver Fig. 1.2). La tecnología, que utiliza las propiedades magnéticas de las nanopartículas de óxido de hierro, se inyecta en el torrente sanguíneo para generar imágenes en tiempo real de flujo sanguíneo arterial sin precedentes así como el movimiento volumétrico del corazón (ver ref. [22]).

A la camada de recubrimiento de las nanopartículas magnéticas, formada

¹de su siglas en ingles de: *Magnetic particle imaging*.

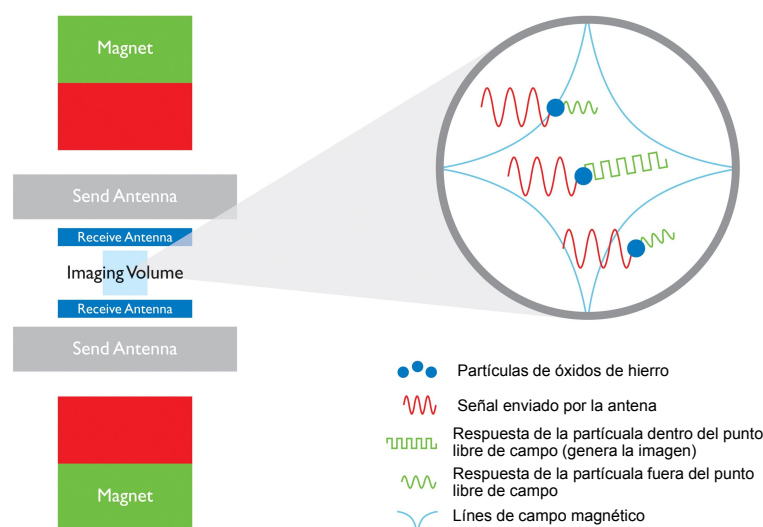


Figura 1.2: Configuración esquemática y principio de funcionamiento de la tecnología de imagen con partículas magnéticas (MPI). Imagen fue producida por: "Royal Philips Electronics". La nanopartícula magnética es un agente de contraste a base de hierro-óxido llamado de Resovist[®] producido por Bayer Schering Pharma. entre otros como Endorem[®], Magnevist[®] enter otros.

por determinados ligandos, usando métodos mas sofisticado pueden ser adheridos otros grupos funcionales (ver Fig. 1.3a,c), anticuerpos específicos que sean afines a las células cancerosas determinadas, etc. Los grupos funcionales en la superficie de las NPs se utilizan a menudo para enlazar otros grupos funcionales para la internalización celular, formación de imágenes ópticas, el aumento de residencia en plasma y/o la terapia. La variedad de elementos que decoran la superficie de las NPs imparte a la nanopartícula (NP) su carácter multifuncional y teranóstica² Así como también para aplicaciones en la remoción de metales pesados en aguas contaminadas (ver Fig. 1.4).

En la Fig. 1.4 se muestra una representación pictórica de la utilización de la superficie adaptada de NPs para la eliminación magnéticamente asistida de analitos tóxicos de aguas contaminadas (metales pesados). Marvin *et. al.* describen la síntesis de NPs magnéticas y el recubrimiento de su superficie con agentes quelantes³, ellos usaron una técnica de preparación relativamente

²Que tiene capacidad terapéutico y diagnóstico.

³Un quelante, o antagonista de metales pesados, es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. A estos complejos se los conoce como quelatos, palabra que proviene

simple que permite la incorporación del ligando (quelante), quien posee una alta afinidad hacia el analito tóxico de interés. Estos materiales (absorbentes funcionales) son muy promisoros para muchas aplicaciones en el campo de la remediación ambiental por su alta afinidad al metal pesado de interés y su capacidad de ser fácilmente separado del sistema a través de la aplicación de un campo magnético.

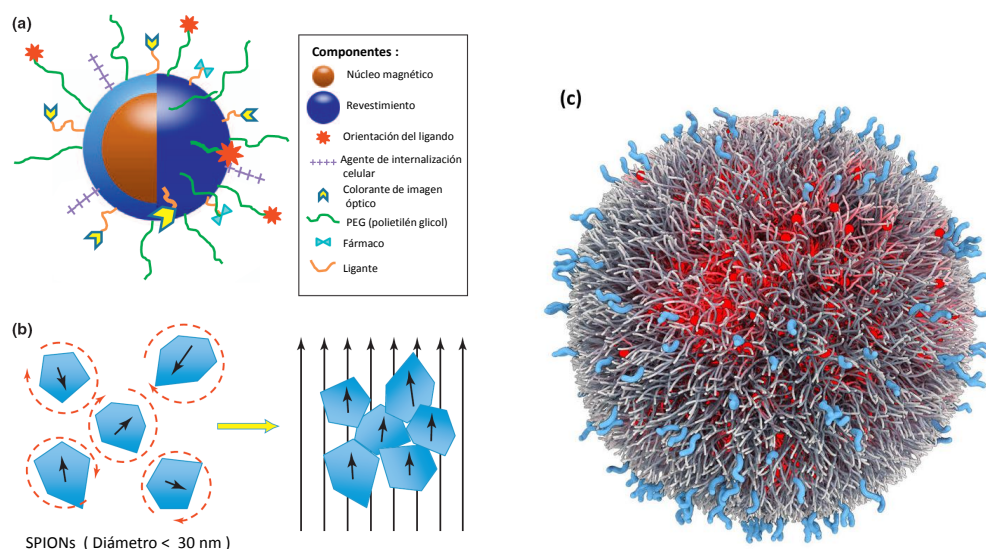


Figura 1.3: (a) Representación esquemática del estructura del núcleo, envoltura y la decoración de la superficie de las nanopartículas (NPs). Las NPs consisten en un núcleo de óxido de hierro magnético recubierto con un material biocompatible (por ejemplo, polisacáridos, ácidos grasos o lípidos, proteínas, pequeñas ligando de silano, etc.) (b) Ejemplo de respuesta de NPs al aplicar un campo magnético externo. las NPs son nanocristales que poseen momento magnético en dirección aleatoria que se alinean con la dirección de un campo magnético aplicado. La reorientación de momento del cristal proporciona una alta susceptibilidad magnética y magnetización de saturación. Las líneas de trazos circulares alrededor de las NPs, a la izquierda, ilustra la aleatorización de la orientación del momento magnético, debido a efectos de la temperatura y en ausencia de un campo magnético. (c) Imagen ilustrativa del BIND-14, NP desarrollada por BIND Biosciences quienes presentaron datos pre-clínicos en el Encuentro Nacional de la Sociedad Americana de Química. Imagen producida por Digizyme Inc.

Una de las principales características de los SPIONs, en especial la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) y hierro zero-valente ($nZVI$) simplemente o Fe^0 (ver Fig. 1.5), es la magnetización espontánea apenas sobre la acción de un campo magnético aplicado y por formar soluciones coloidales estables (ver Fig. 1.3b). Con estas características, ellos pueden ser dirigidos a un sitio espe-

de la palabra griega *chele* que significa "garra". Una de las aplicaciones de los quelantes es evitar la toxicidad de los metales pesados en los seres vivos.

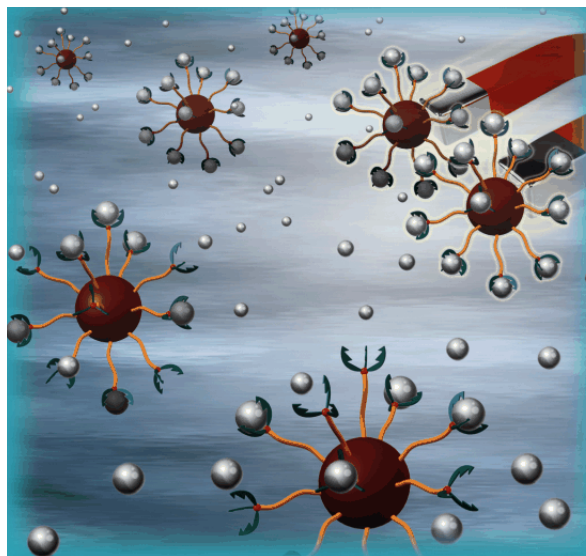


Figura 1.4: Figura esquemática de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ligandos con afinidad específica a analitos de metales pesados. Fig. extraído de la ref.[23].

cífico en el cuerpo, por lo que es útil para liberar y controlar las aplicaciones de fármacos clínicos. Por otro lado los SPIONs funcionalizados con determinados compuestos, como por ejemplo ácido etilendiamina tetra acético (EDTA), pueden ser usados para la remoción de metales pesados, tales como: *Hg*, *Pb*, *Ag* y *Cu*, de aguas contaminadas, principalmente provenientes de la mega-minería.

La facilidad de acceder a compuestos, para la preparación de los óxidos magnéticos, así como la facilidad de la síntesis de los SPIONs para ser usados como absorbentes de iones de metales pesados tóxicos de bajo costo están siendo desarrollado en estos últimos años. Puesto que las NPs pueden ser vertidas directamente a los sitios contaminados con muy bajo riesgo de contaminación secundaria [9]. Los SPIONs para la eliminación de metales pesados están siendo estudiados intensamente entre ellos los principales son la magnetita (Fe_3O_4) [10, 11, 12, 13, 14, 15], maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) [16, 17], goetita ($\alpha-FeOOH$), hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) [18, 19], óxidos de *Fe* amorfo hidratado [20], y óxido de hierro/hierro ($Fe@Fe_xO_y$) [21].

La mayoría de los sistemas de tratamiento de aguas residuales o de agua requieren un proceso de decantación, filtración o centrifugación para separar sólidos como lodos. Sin embargo, las NPs magnéticas pueden separarse y recu-

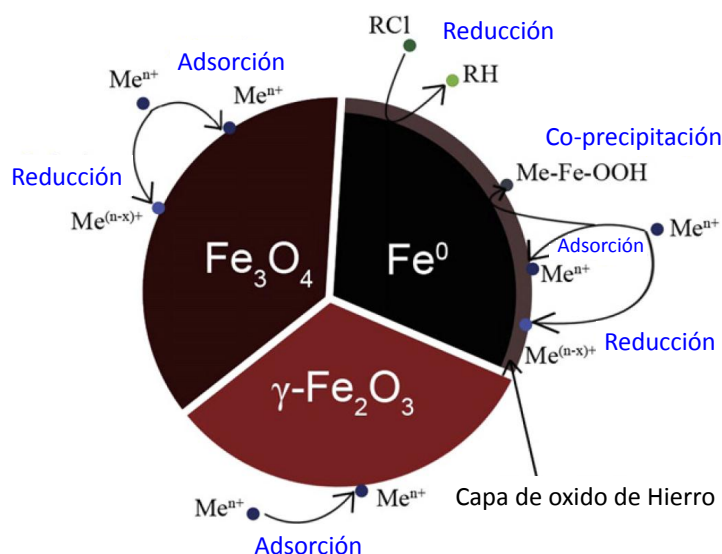


Figura 1.5: Modelo esquemático de nanopartículas magnéticas ($nZVI$, Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$). Hierro zero-valente ($nZVI$) en el núcleo proporciona principalmente el poder reductor para las reacciones con los contaminantes. La cáscara de óxido proporciona sitios para la adsorción. La adsorción también se produce en los óxidos de hierro (Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$) de la superficie, sin embargo, la Fe_3O_4 también posee poder reductor.

perarse con un campo magnético externo debido a la característica magnética intrínseca de las NPs, por lo cual es posible la recuperación de las NPs sin necesidad de un proceso de filtración. La separación magnética es un método ampliamente adoptado para la remoción o separación magnética de sustancias de las corrientes que fluyen [26]. Para ello se usa un método llamado de separación magnética de alto gradiente (HGMS) es una técnica ampliamente utilizada para el proceso de separación magnética [27, 28, 29, 30].

Por lo general el tamaño hidrodinámico de los SPIONs es inferior a 50 nm. Este está constituida por un núcleo de óxido de hierro con un tamaño cristalino promedio de 0 a 10 nm. Su recubrimiento (generalmente hidrófilo) controla la estabilidad *invitro* y el comportamiento *invivo*. Debido a su pequeño tamaño y a su recubrimiento hidrófilo, estas partículas evitan la captación inicial por los macrófagos. De esta manera, presentan una extensa circulación sistémica, tras su administración intravenosa, lo que justifica su uso como agentes de contraste o como sistemas transportadores de fármacos.

Con respecto su síntesis, si bien existen numerosas posibilidades, el método

más utilizado es el de co-precipitación alcalina de iones férricos y ferrosos en solución acuosa. Sin embargo, siempre es necesario un control y reducción de la polidispersión del tamaño de partícula, así como un adecuado recubrimiento, con el objetivo de poder ampliar el número de aplicaciones clínicas. De la misma manera para las aplicaciones en remediación ambiental.

2

Propiedades Básicas de Nanocristales y Nanomagnetismo

2.1. Propiedades dependientes del tamaño en nanocristales

El primer enfoque para obtener una descripción detallada de la estructura electrónica o estructura de banda de un sólido de baja dimensión, este puede ser ideado como un sólido(*bulk*) cuando sus dimensiones se encogen uno por uno hasta unos pocos nanómetros. El comportamiento de los portadores en un sólido *bulk* puede ser descrito satisfactoriamente por el modelo de un "gas de electrones libres" [32, 33]. Los electrones se considera que están deslocalizados en el sólido y por lo tanto no unido a los átomos individuales. Otra suposición se hizo, que las interacciones entre los electrones y el potencial de cristal se pueden despreciar en una primera aproximación. Otra suposición es que las interacciones entre los electrones y el potencial de cristal se pueden despreciar en una primera aproximación. Siempre que el tamaño del sólido se vuelve comparable a la longitud de onda de De Broglie asociada con las partículas que interactúan con él, un portador libre confinado en esta estructura se comporta como una partícula en una caja de potencial.

Las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger están confinados en

el pozo de potencial, y las energías asociadas a dos funciones de onda son, en general, diferentes y discontinua. Las energías de las partículas no pueden tomar cualquier valor arbitrario y el sistema muestra un espectro de niveles de energía discretos. Cambios dramáticos se introducen en la estructura electrónica de los sólidos dependiendo cuantas dimensiones colapsan.

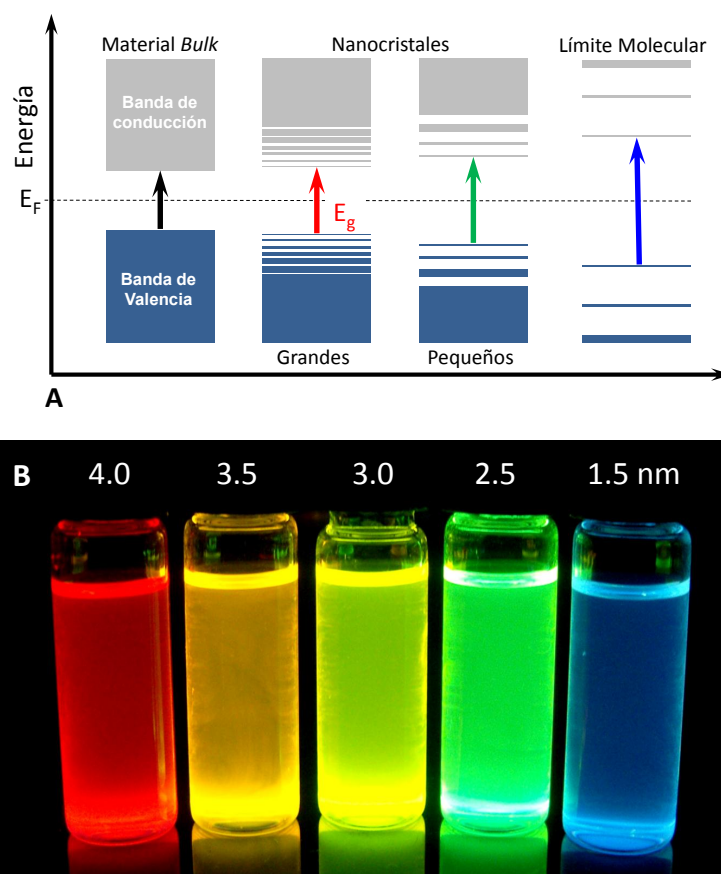


Figura 2.1: (A) Discretización Cuántica de las Bandas (QD) en semiconductores nanocristalinos. (B) Fotoluminiscencia o cambio de coloración dependiendo del tamaño para nanopartículas de InP/ZnS en solución en hexano bajo una lámpara UV. Estas muestras con QD emiten luz visible desde el rojo al azul y con un rendimiento cuántico elevado (60%).

En el segundo enfoque, la estructura electrónica de los sólidos puede ser descrito en términos de combinación de orbitales atómicos, como se hace con las moléculas. Los átomos se combinan para formar moléculas partiendo de niveles discretos de energía de orbitales atómicos y todavía obtener niveles discretos para los orbitales moleculares. Cuando el tamaño de los sistemas poliatómicos se vuelve progresivamente más grande, el cálculo de su estructu-

ra electrónica por este método no hace factible. Sin embargo, para un cristal, periódico infinito, esta simplificación es válida, de hecho, se describe en términos de combinaciones periódicas de orbitales atómicos (funciones de Bloch) [32, 33]. En este modelo, se asume que la conservación de la perfecta simetría de traslación de la estructura cristalina y las contribuciones de la superficie del cristal se desprecian por suponer un sólido infinito (condiciones de contorno periódicas). Esta aproximación es muy usado para describir la estructura de bandas de los metales puros, en el caso de los semiconductores y/o otras compuestos mas complejos la estructura de bandas se vuelvo mas complejo de calcular.

Por ejemplo en el caso de semiconductores claramente se distingue la banda de valencia de la banda de conducción los cuales están separados por un *gap* de energía (E_g), la energía de Fermi (E_F) se localiza en este *gap*, de esta manera electrones que se encuentran en la banda de valencia puede ser excitados a la banda de conducción cuando se aplica una haz de fotones de determinada energía (ver Fig. 2.1A), mostrando efectos ópticos llamado de fluorescencia (ver Fig. 2.1B).

2.2. Magnetismo en la materia

El magnetismo en la materia es uno de los fenómenos mas fascinantes y antiguos conocidos y desarrollados por el hombre.

Las interacciones que dan origen al magnetismo intenso (ver apéndice A.2) aun hoy son difíciles de explicar satisfactoriamente. El campo magnético generado por una estructura ferromagnética en el interior de la materia es de la orden de millares de *Teslas*, por ejemplo, en el *Fe bulk* es ≈ 1000 T, intensidad imposible de explicar considerando el modelo clásico de corrientes microscópicas en el interior del átomo. Por tanto, es necesario un abordaje estrictamente cuántico a este fenómeno. En este contexto los electrones son los principales responsables, ver detalles en el apéndice A.1.

En los metales, los electrons itinerantes son los responsables por la mayor

parte de las propiedades físicas y, particularmente, los electrons desapareados de las camadas $3d$ (deslocalizados) y $4f$ (localizados), los cuales dan origen al magnetismo en grande parte de los materiales magnéticos.

2.3. Orden Magnética

La temperatura da transición magnética T_c (en el caso ferromagnético) y T_N (caso antiferromagnético), separa los estados ferromagneticamente ordenado e desordenado (o paramagnético). Por tanto, en los materiales llamados ferromagnéticos la T_c mide la intensidad de la interacción magnética:

$$k_B T_c \approx E_{mag}$$

$$B_{ef} = \frac{E_{mag}}{\mu_B} \approx \frac{k_B T_c}{\mu_B}$$

donde: $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $\mu_B = 0,977 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$.

En el caso del *Fe bulk*, con $T_c \approx 1000 \text{ K}$, el B_{ef} tendría que ser $\approx 1000 \text{ T}$. Los mayores campos magnéticos que se pueden producir actualmente en algunos laboratorios son de aproximadamente 60 T ,¹ llevando a la conclusión que las interacciones en el interior del átomo, que generan el magnetismo en la materia son de origen cuántica.

El fenómeno magnético es un fenómeno intrínsecamente cuántico generado por las interacciones electrostáticas entre los electrones. Estas interacciones alteran las propiedades de simetría de la función de onda electrónica total generando como consecuencia la maximización del spin total. Los electrones que deben compartir el mismo orbital se configuran de tal manera que generan un máximo valor de spin para minimizar la energía electrostática. Entonces la interacción Coulombiana electron-electron, que es mas intensa en comparación con las otras, e el principio de exclusión de Pauli dan origen al ordenamiento magnético, alcanzando, así, el máximo spin compatible y el máximo momento

¹Recientemente, en marzo del 2012, en el Laboratorio Nacional de Altos Campos Magnéticos, en Los Álamos, Estados Unidos da America, Chuck Mielke y su equipo lograron el recordo mundial al producir $98,7 \text{ T}$, muy cerca a los 100 T , usando una combinación de siete bobinas con un peso aproximado de 8.000 kg y propulsado por un motor generador de 1.200 megajoules

orbital atómico. Por tanto, el momento angular total atómico es, en realidad, un acoplamiento spin-órbita llamado también de acoplamiento Russell-Saunders, que obedece las reglas de Hund, ver detalles en el apéndice A.2.2.

2.4. Interacción Dipolar Magnética

En todo sistema magnético está siempre presente una interacción entre momentos magnéticos llamada de interacción dipolar magnética. Esta interacción consiste en dos dipolos magnéticos clásicos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 con posiciones separados por el vector \mathbf{r} con energía E_{dip} :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.1)$$

Las características importantes de la ecuación 2.1 son: i) el largo alcance de la interacción relacionada con la ley de potencia $\approx r^{-3}$ y ii) la anisotropía de la interacción con respecto al ángulo entre los vectores $\mathbf{m}_{1,2}$ y \mathbf{r} . Esta anisotropía produce el carácter intermitente de la interacción entre los momentos: siendo ferromagnético para algunas configuraciones e antiferromagnético para otras. Los sistemas cristalinos que tienen solo este acoplamiento entre los momentos magnéticos no tienen estado ferromagnético. Este hecho fue probado rigurosamente por Luttinger & Tisza (1946) para las cúbicas simples.

La interacción dipolar es relativamente débil. Estimando la orden de magnitud de E_{dip} para $|\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_2| \approx 1\mu_B$ e $r \approx 1$ obtenemos $\approx 10^{-23}$ J que es equivalente a una temperatura de 1 K. Como sabemos, para muchos materiales la orden magnética persiste hasta altas temperaturas (de la orden de 1000 K), entonces la interacción dipolar magnética es muy débil para ser el principal protagonista del ordenamiento magnético, por tanto tenemos que considerar otras interacciones alternativas.

2.5. Interacción de intercambio directo

Esta interacción no tiene analogía clásica y resulta de un tratamiento en el ámbito de la mecánica cuántica de la energía electrostática de Coulomb entre

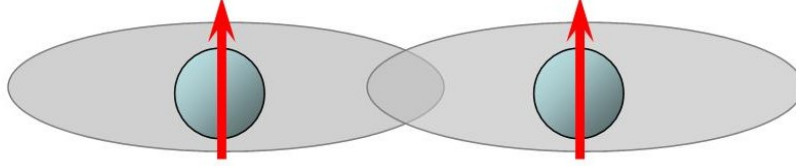


Figura 2.2: Esquema de una interacción de intercambio directo.

dos fermiones, separándose una parte de la dependencia de la orientación relativa de sus spines. Este mecanismo fue primeramente evidenciado por Heitler y London en su tratamiento de la molécula de hidrógeno [Heitler e London (1927)] que puede ser resumido a un modelo simple de dos electrones. La función de onda conjunta tiene que ser anti-simétrica porque los electrones son fermiones. luego, la parte de la función de onda correspondiente al spin es un estado singlete $S = 0$ (anti-simétrico) cuando su parte espacial es simétrica, o un estado tripleto, de spin $S = 1$ (simétrico), para la parte espacial anti-simétrica. Considerando la ecuación de Schrödinger completa para dos partículas, obtenemos energías diferentes para cada una de estos estados, E_S para el estado singlete y E_T para el estado tripleto. Con $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}$ para el estado singlete y $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}$ para el estado tripleto podemos presentar la energía total como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.2)$$

como el primer término es constante solo consideramos el segundo término, que contiene el coeficiente numérico llamado integral de intercambio \mathcal{J} :

$$\mathcal{J} = \int \psi_{\uparrow}^*(r_1)\psi_{\downarrow}^*(r_2) \left[\frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right] \psi_{\uparrow}(r_1)\psi_{\downarrow}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.3)$$

W. Heisenberg propuso representar esta interacción directamente en función de los operadores de spin correspondientes:

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.4)$$

El signo de la integral de intercambio depende de la estructura de las funciones de onda correspondientes y, para los electrones atómicos, favorece su orientación paralela, interacción ferromagnética (cuando $\mathcal{J} > 0$) y antiferromagnética (cuando $\mathcal{J} < 0$). Esa interacción es especialmente fuerte para los electrones del mismo átomo, llamada interacción de Hund, pudiendo llegar a valores de algunos eV , para órbitas atómicas con valores elevados de momento angular y reducidos radios orbitales como los orbitales d (metales de transición) y f (tierras raras). Para el acoplamiento entre átomos vecinos, la interacción de intercambio decae exponencialmente para distancias mayores que el radio de las órbitas atómicas. De hecho, la interacción de intercambio directa raramente define la orden magnética para sistemas con spines localizados. Por ejemplo, en las tierras raras los electrones $4f$ están fuertemente localizados encontrándose próximos del núcleo, no siendo importante el intercambio directa para estos elementos. Por otro lado, considerando que los átomos magnéticos corresponden siempre a los elementos metálicos y que la estabilidad química de los compuestos aislantes (donde típicamente existen spines localizados) implica la intercalación de los átomos metálicos con átomos metaloides no magnéticos, pudiendo anticipar para estos compuestos la importancia de otros tipos de acoplamiento de acción indirecta.

2.6. Interacción de intercambio indirecta (Superintercambio)

Muchos materiales que contiene parcialmente elementos magnéticos como Fe , Ni , Mg , etc. Utilizan el restante de sus elementos no magnéticos como intermediarios para reordenarse magnéticamente, este ordenamiento es por lo general antiferromagnético o ferrimagnético, aquí tenemos la amplia gamma de óxidos magnéticos. A continuación presentamos algunos de ellos: MnO y FeO (anti-ferromagnético abajo de ≈ 200 K), Fe_3O_4 (magnetita, que tiene una estructura mixta compuesta por sitios ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos, llamado por esta razón de ferrimagnético), Fe_2O_3 (anti-ferromagnética hasta

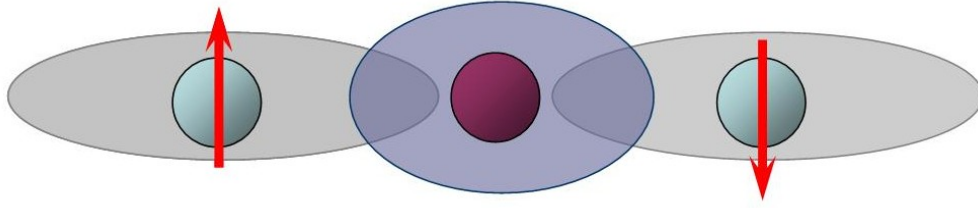


Figura 2.3: Esquema de una interacción de intercambio indirecto también llamado de super-intercambio o *superexchange*.

≈ 675 K), etc. Donde en todos ellos el intermediario de la interacción magnética es el oxígeno; para algunos compuestos como las tierras raras el ordenamiento anti-ferromagnético solo es posible a muy bajas temperaturas (en la orden de mK). En la década de los 50's Anderson propuso un mecanismo específico de interacción magnética indirecta llamado de super-intercambio.

La interacción se realiza entre dos iones magnéticos no adyacentes, mediados por un ion no magnético que está entre ellos y deriva de un tratamiento de la teoría de perturbaciones de segunda orden, que reduce su energía configurando sus spines anti-paralelos en mayor grado que paralelos. La diferencia de las energías correspondientes está dado por el valor

$$I = \frac{t^2}{\Delta E} \quad (2.5)$$

Llamado la constante de super-intercambio, donde t es la amplitud de transición del electrón entre los sitios no magnéticos y δE es la diferencia entre los niveles atómicos correspondientes, siendo siempre $\Delta E > 0$ porque la salida del portador de spin del átomo metálico corresponde a la excitación del sistema, e su signo es universal y favorece siempre la orden anti-ferromagnética entre los spines de los vecinos próximos. Tomando nuevamente como ejemplo el MnO , donde la interacción anti-ferromagnética ocurre entre dos iones próximos de Mn^{2+} que son mediados por átomos de oxígeno. Pero el valor numérico del parámetro I depende de la estructura particular de cada compuesto o de sus elementos constituyentes.

2.7. Anisotropía Magnética

La anisotropía magnética refleja la preferencia que tiene un determinado material en magnetizarse en una determinada dirección. Existen diversas contribuciones a la anisotropía magnética total, siendo las mas relevantes: anisotropía magnetocristalina, anisotropía de forma y anisotropía de superficie. En los sistemas granulados, mas específicamente en nanopartículas, los efectos de anisotropía de forma e superficie son muy importantes para la terminación de sus propiedades magnéticas.

En el caso de cristales con una dirección cristalográfica preferencial, como en el caso de *Co* con estructura hcp, el presenta una anisotropía magnetocristalina uniaxial. En este caso tenemos que la energía de anisotropía es:

$$E_u = K_1 V \sin^2 \theta + B \sin^4 \theta \quad (2.6)$$

donde K_1 es la constante de anisotropía uniaxial de primera orden, θ el ángulo entre el momento magnético y la dirección de fácil magnetización y $B \sin^4 \theta$ el término de cuarta orden, generalmente desconsiderados.

En la mayoría de los sistemas se considera una anisotropía uniaxial efectiva como un método de aproximación. Para tamaños nanométricos, o sea, monodominios, se considera un único parámetro (\mathcal{K}) llamado de anisotropía efectiva uniaxial que incluye los efectos de la anisotropía magnetocristalina, de forma y superficie. La energía de anisotropía en esta situación es:

$$E_e = \mathcal{K} V \sin^2 \theta \quad (2.7)$$

2.8. Superparamagnetismo en partículas con anisotropía uniaxial

La primera suposición de la teoría superparamagnética es considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, esto es, que el momento magnético total pueda ser representado por un único vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{at} N$, donde μ_{at} es

el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos en la partícula. en el caso mas simple, la dirección del momento magnético es determinado por una anisotropía uniaxial (de origen magnetocristalino, y/o de forma, e/ou superficie), ver mas detalles en la sección 2.7, y por un campo magnético externo.

En las Figs. 2.4 y 2.5 se presentan el esquema de una partícula magnética (monodominio) de forma prolata² y el perfil da energía de anisotropía efectiva uniaxial (\mathcal{K}), a lo largo del eje mayor de la partícula. Ese perfil es válido cuando no hay campo magnético aplicado, en esas condiciones existen dos posiciones de equilibrio, en $\theta = 0$ y 180° , siendo que la altura de la barrera de energía ($\mathcal{K}V$) separa esas dos posiciones estables, donde V es el volumen de la partícula. En el caso ideal de $T = 0$, las partículas solo pueden estar em una de las dos posiciones de equilibrio.

Cualquier sistema en $T \neq 0$ presenta dos situaciones: (1) cuando $k_B T \ll \mathcal{K}V$ la partícula aún permanece confinada en el fondo de los pozos de potencial, con pequeñas variaciones de la dirección de momento magnético en torno de las posiciones de equilibrio $\theta = 0$ o 180° . Esa situación es conocida como regimen bloqueado. (2) Cuando $k_B T > \mathcal{K}V$ la energía térmica supera fácilmente la barrera de potencial. Por tanto, en esas condiciones las direcciones del momento magnético recorren todos los valores de θ quasi simultáneamente. Esa situación es conocida como regimen superparamagnético. Si fijamos el valor de volumen y la anisotropía, el regime bloqueado y el superparamagnético están separados por un parámetro conocido como temperatura de bloqueo (T_B).

El parámetro T_B no es absoluto depende mucho de la técnica de caracterización utilizada. Muchas propiedades magnéticas interesantes están en este rango de temperaturas, em torno de T_B , y una de ellas es conocida como efecto de relajación magnética.

Así la energía de anisotropía de la partícula es:

²Forma geométrica de revolución, tipo elipsoidal, donde el eje de revolución es el eje mayor (alargado), y en el caso donde el eje de revolución es el eje menor se conoce como oblata (achataado).

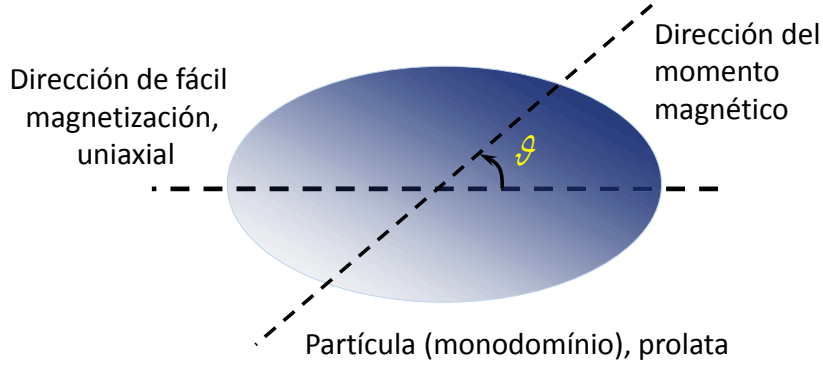


Figura 2.4: Esquema de una partícula (monodominio) de forma prolata, donde se muestra el eje de fácil magnetización uniaxial y la dirección del momento magnético en aquel instante de tiempo, con un ángulo θ entre ellos.

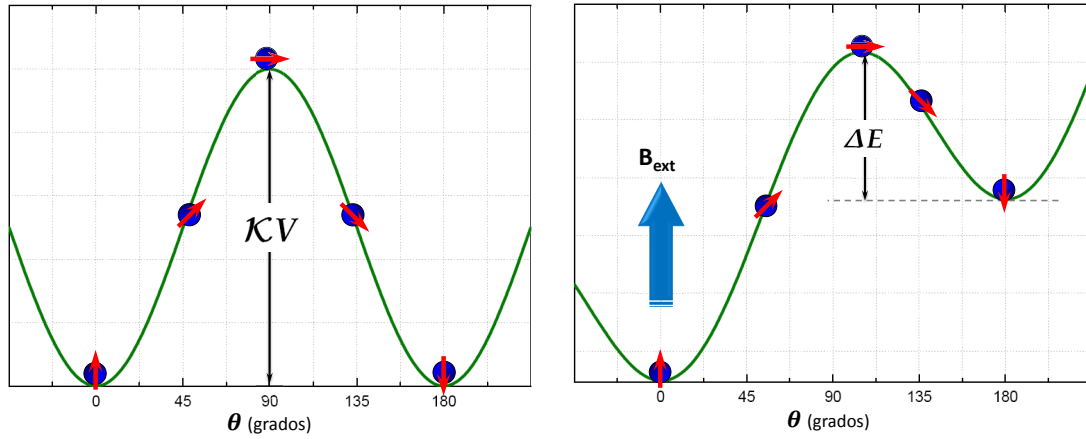


Figura 2.5: (izquierda) Barrera de energía KV , con anisotropía uniaxial, que separa los dos posiciones de equilibrio mas estables (donde los momentos magnéticos están orientados e la dirección del eje fácil, $\theta = 0$ y 180°). Para una temperatura $T \neq 0$, pero con energía $k_B T < KV$, las direcciones del momento magnéticos de las partículas (θ) oscilan en torno a 0 e 180° . (derecha) Variación de la barrera de energía por el campo externo aplicado, B_{ext} en la dirección $\theta = 0$, note que la disminución de la barrera de energía favorece el alineamiento de los momentos em dirección del campo.

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (2.8)$$

en presencia de un campo magnético aplicado (B_{ext}) la energía de la partícula está dada por

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu B_{ext} \cos \theta \quad (2.9)$$

donde μ es el momento magnético de la partícula. Así, los momentos mag-

néticos en la dirección del campo externo son favorecidos y la barrera de energía viene dada por:

$$\Delta E = \mathcal{K}V \left(1 + \frac{\mathcal{B}_{ext}}{\mathcal{B}_0} \right) \quad (2.10)$$

donde $\mathcal{B}_0 = 2\mathcal{K}/M_S$ e M_S es la magnetización de saturación espontánea de las partículas. En la figura 2.5 (derecha) se muestra la energía de la partícula en la presencia de un campo externo.

2.8.1. Fluctuación Magnética

Cada partícula magnética tiene un tiempo de fluctuación característico, que es esencialmente el tempo medio necesario para revertir el momento magnético de un estado de equilibrio a otro (tiempo de relajación). El tiempo de relajación del momento magnético de una partícula depende da temperatura, de manera exponencial, y es descrito pela lei de Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T} \quad (2.11)$$

donde $E = \mathcal{K}V$ es la energía de activación, \mathcal{K} es la constante de anisotropía y V el volumen de la partícula.

La energía de activación es la altura de la barrera de energía que tiene que ser superada para que la magnetización de la partícula sea invertida, como mencionado anteriormente. Para $k_B T \gg E$, τ tiende a ser mucho menor que el tempo característico de medida y la partícula se observa como siendo superparamagnético. Por otro lado, si $k_B T \ll E$, τ pode ser mucho mayor que el tiempo de observación (medida), y la partícula adopta el regime magnético estático con la magnetización bloqueada. Es importante enfatizar que según la definición, una partícula magnética se encuentra en un regime superparamagnético o bloqueado, dependiendo del tiempo característico de medida. Por ejemplo, en una medida magnética DC (com o SQUID) el tiempo de medida es de la orden de 10^0 s, en cuanto en una medida de espectroscopia Mössbauer el tiempo es de la orden de 10^{-8} s. Así, una partícula que parece bloqueada a través de

observación de la espectroscopia Mössbauer puede ser superparamagnética a través de otras técnicas de medida. de la misma manera comparadas con otras técnicas como rotación de spin muónico (μ SR), difracción de neutrones e Resonancia magnética nuclear (RMN), ver Fig. 2.6.

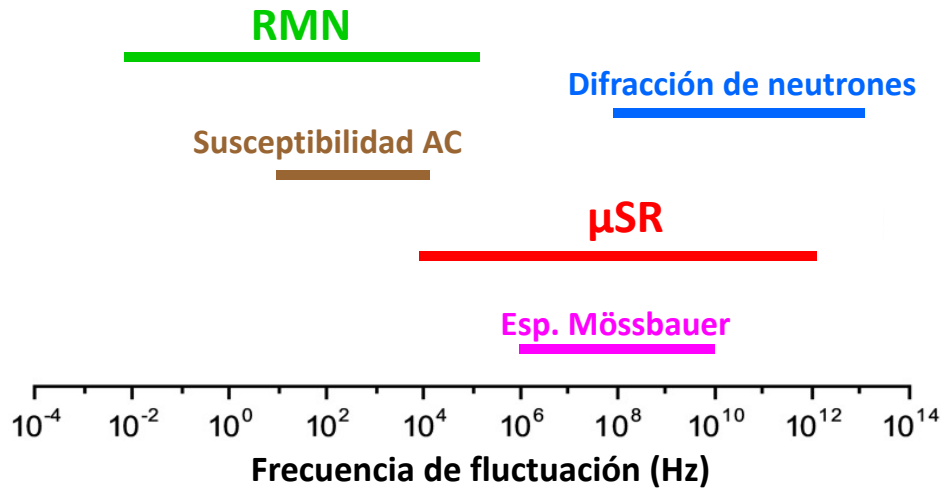


Figura 2.6: Esquema comparativo de tiempos característicos de medidas magnéticas entre las diferentes técnicas mas comunes.

Es importante notar que en las fluctuaciones reales el escenario puede ser más complicado, por el hecho que muchas orientaciones de los spins pueden ser encontrados en varios niveles de energía. Esto puede tener un papel esencial en la interpretación de los datos hiperfinos [34], por ejemplo en la espectroscopia Mössbauer.

2.9. Propiedades magnéticas en nanopartículas

Tamaño finito de efectos, el estado de un solo dominio, superparamagnetismo, temperatura de bloqueo, y de tamaño de partículas de efecto sobre coercitividad.

Las nanopartículas son intermediarias en tamaño entre objetos macroscópicos y moléculas. Por esta razón, son posibles dos enfoques en el análisis teórico de sus propiedades magnéticas. En primer lugar, una nanopartícula puede ser entendido como una molécula de gran tamaño utilizando los métodos de me-

cánica cuántica que se ocupan de los átomos individuales y enlaces químicos. Por otro lado, la estructura atómica discreta puede ser dejado fuera de consideración, y una nanopartícula puede ser pensado como un medio continuo donde los efectos de superficie son importantes. Este último enfoque ha sido mejor desarrollado. De este modo, la terminología de la electrodinámica de los medios continuos (con correcciones apropiadas) se aplicó a las nanopartículas. En particular, esto se refiere al concepto de estado de dominio único de las nanopartículas (monodominio). En escala nanométrica, la descomposición en dominios magnéticos de una muestra ferromagnética es energéticamente desfavorable debido a que la ganancia debida a la disminución del campo magnético externo es menor en magnitud que la energía de las paredes de dominio. Para una muestra esférica, el radio crítico de monodominio depende de las características magnéticas del material, por ejemplo es de aproximadamente 35 nm para el cobalto [36, 37, 38]. El tamaño crítico de las muestras no esféricas es mayor [38]. Una partícula de dominio único consiste en un gran número de átomos ($\geq 10^4$) cuyos momentos magnéticos están ordenados debido a la interacción ferromagnético. En la mayoría de los casos, cada nanopartícula se trata convenientemente tratada como un único momento, un "super momento magnético" (una "aguja magnética"), sin tener en cuenta los momentos magnéticos individuales. Una ensemble de monodominios magnéticos con interacción débil exhibe propiedades de un paramagneto con un momento magnético efectivo anómalo μ_{eff} (superparamagneto). Superparamagnetismo resulta aún más evidente en los experimentos de magnetización isotérmicas. La curva de magnetización $J(H)$ de un superparamagneto en un campo magnético externo H se describe por la función de Langevin.

$$J(H)V/\mu_{eff} = L(\mu_{eff}H/kT) = \coth(\mu_{eff}H/kT) - kT/\mu_{eff}H \quad (2.12)$$

donde $\mu_{eff} \sim (10^3-10^5)\mu_B$ [39], y V es el volumen de la partícula.

Según esta fórmula, la saturación de magnetización de superparamagnetos se alcanza en un campo $H = kT/\mu_{eff} \approx 10^4 - 10^6$ A/m, que es mucho

mayor que la de ferromagnetos (10 a 10^3 A/m) y mucho menor que para paramagnetos ($\approx 10^8$ A/m). Las curvas típicas de magnetización calculada por la Eq. 2.12 para diferentes momentos magnéticos efectivos de las partículas como se muestran en la Fig. 2.7. La Fig. 2.8 muestra típicas curvas de magnetización experimentales de nanopartículas de cobalto (3-30 nm) en una matriz de polímero preparado a temperatura ambiente [40]. Se ve que la saturación se alcanza para campos de $\approx 10^5$ A/m. Las curvas de magnetización en la Fig. 2.8 muestran una ligera histéresis, indicando que una fracción de las nanopartículas están en un estado denominado bloqueado. Tenga en cuenta que, para cualquier superparamagneto, hay una temperatura característica T_B (temperatura de bloqueo) por debajo del cual la curva $J(H)$ muestra un bucle de histéresis con una magnetización residual J_r y coercitividad H_c distinto de cero. Por lo tanto, por debajo de T_B , el proceso de magnetización es irreversible, que está asociado con el tiempo de relajación largo de las nanopartículas. En esencia, abajo de T_B las nanopartículas están en un estado metaestable. Según los datos experimentales disponibles, T_B varía de algunos grados Kelvin hasta arriba de 800 K.

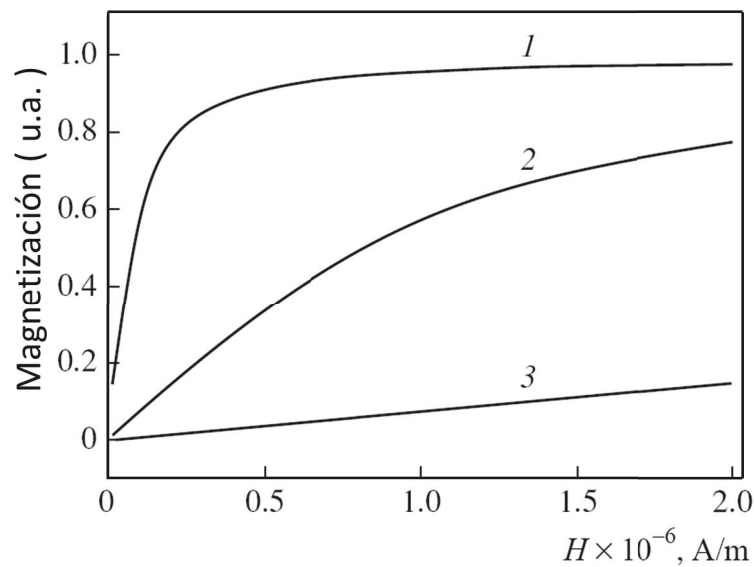


Figura 2.7: Curvas de equilibrio de magnetización calculada por la fórmula Eq. 2.12 para un monodominio a 300 K: $\mu_{eff}/\mu_B = (1) 1000, (2) 10, (3) 1$.

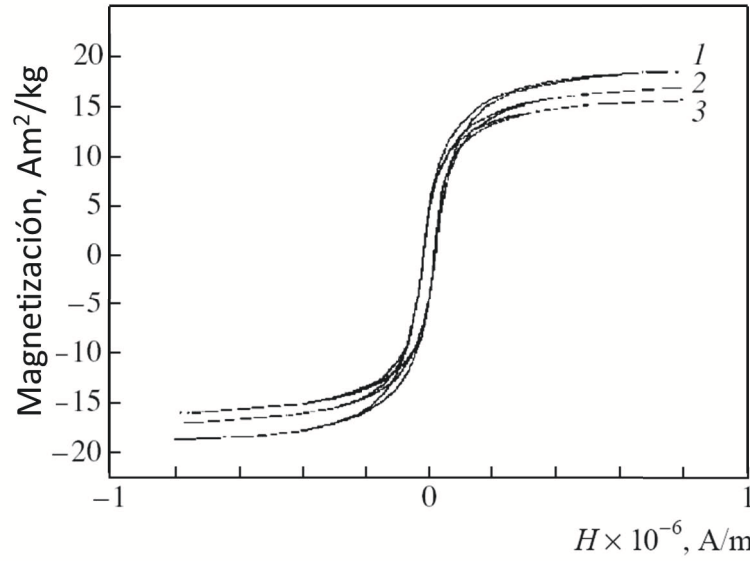


Figura 2.8: Medidas de experimental a 300 K de isoterma de magnetización específica de nanopartículas de cobalto en una matriz de polímero [40]; (1-3) muestras que difieren en las condiciones de preparación y de distribución de tamaño de partícula [40].

Por debajo de la temperatura de bloqueo, las propiedades de las nanopartículas, incluyendo su susceptibilidad magnética estática, dependen de su historia magnética. Susceptibilidad estática se define como la derivada de la momento magnético M con respecto al campo magnético aplicado a $H = 0$.

$$\chi(T) = dM(H)/dH \quad \text{cuando} \quad H \rightarrow 0 \quad (2.13)$$

La curva $\chi(T)$ de un superparamagneto depende del procedimiento de medición. Típicamente, la susceptibilidad se mide durante el calentamiento desde temperaturas muy bajas (por ejemplo, el helio líquido). Después de enfriamiento con campo cero (ZFC), la curva $\chi_{ZFC}(T)$ muestra un máximo a T_{max} . Después de enfriar campo (FC), χ_{FC} disminuye de forma monótona con el incremento de T . Por encima de cierta temperatura T_{irr} (temperatura de irreversibilidad), las curvas $\chi_{ZFC}(T)$ y $\chi_{FC}(T)$ coinciden.

Este comportamiento de la susceptibilidad magnética se puede entender en términos de la energía de anisotropía magnética, que no se consideró en la ecuación 2.12. Considere un conjunto de monodominios idénticos de partí-

culas no interactuantes. Para concretar, supondremos que todas las partículas poseen anisotropía magnética uniaxial, con sus ejes magnéticos fijos (congelados) y orientadas al azar. En campo magnético cero, una partícula con su momento magnético paralelo al eje (anisotropía) fácil eje tiene el mínimo de energía. Así tenemos dos estados, separados por una energía.

$$\Delta E_a = K_{av}V + K_{as}S = K_{eff} \quad (2.14)$$

donde K_{av} , K_{as} , y K_{eff} son las constantes de anisotropía de volumen, superficie y efectiva, respectivamente, y S es el área de la superficie de la partícula. La anisotropía magnética también puede ser caracterizado por la anisotropía de campo:

$$H_a = 2K_{eff}/J_s \quad (2.15)$$

La anisotropía de campo de α -Co *bulk* es aproximadamente 5×10^4 A/m; el valor para nanopartículas es, por lo menos, no inferior, debido a la constante de anisotropía efectiva de las nanopartículas es mayor que el del material *bulk*, y la magnetización de saturación es muy próximo al valor del material *bulk*.

Un campo magnético aplicado reduce la energía de un sistema de partículas anisotrópicas orientadas al azar si sus momentos se inclinan hacia la dirección del campo magnético. Como resultado, la energía de anisotropía aumenta ya que los momentos de las partículas de desviar de sus ejes fáciles. Para cada partícula, este es su propio mínimo local en energía, que depende de los ángulos entre el momento magnético, eje de anisotropía, y el campo magnético. La magnetización de un sistema anisotrópico ya no está descrito por la simple función de Langevin 2.12. Si un campo aplicado es mucho menor que el campo de anisotropía, se puede escribir

$$J(H, T) = J_s^2 VH/3kT \quad (2.16)$$

Tenga en cuenta que la Eq. 2.16), dado el valor de magnetización en equilibrio, no contiene parámetros relacionados directamente a la anisotropía. La

anisotropía juega un papel diferente: el grado de anisotropía determina la tasa de equilibrio del sistema. A altas temperaturas ($kT \gg \Delta E_a$), las fluctuaciones térmicas aseguran un rápido equilibrio. Al mismo tiempo, en $kT \sim \Delta E_a$, el equilibrio puede tomar un tiempo bastante largo debido a la existencia de una barrera de potencial. Recordemos que, después que se ha aplicado un campo magnético, se tarda algún tiempo (tiempo característico τ) para que la magnetización de la muestra llegue a su valor estable. Con la disminución de la temperatura, τ aumenta exponencialmente, $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_a/kT)$,

donde $\tau_0 \sim 10^{-9}$ a 10^{-12} s [36]. A baja temperatura, el tiempo de relajación es sustancialmente más largo que la escala de tiempo característica de medición τ_{med} , que depende del tipo de experimento: τ_{med} en medidas magnéticas estáticas es 10^2 a 10^4 s, en espectroscopia de Mössbauer 10^{-7} a 10^{-9} s, y en μSR (en banda X) $\sim 10^{-10}$ s [36]. Por lo tanto, la temperatura de bloqueo determinada experimentalmente depende de la técnica de medición: los valores más bajos se obtienen en medidas magnéticas estáticas, y los valores notablemente más altos son proporcionados por espectroscopia de Mössbauer [41]. Parece probable que, en medidas de μSR , la temperatura de bloqueo es tan alta que no se puede determinar en el experimento [42]. En las mediciones ZFC, los momentos congelados en el de las partículas están orientadas al azar, y el momento magnético total del sistema es igual a cero. Si el tiempo de relajación es mucho más largo que la escala de tiempo característica de medición, la magnetización varía insignificamente durante el tiempo de medición. Se puede demostrar que $\tau = \tau_{med} = 10^2$ s para $\Delta E_a = 25kT$ y $\tau_0 = 10^{-9}$ s. Esta relación se utiliza para estimar la temperatura de bloqueo en las mediciones de magnetización estática:

$$T_B = \Delta E_a/25k \quad (2.17)$$

Tenga en cuenta que el coeficiente numérico en 2.17 depende de τ_0 , el cual no esta definida ambiguamente. En $\tau_0 = 10 - 12$ s, la Eq. 2.17 toma la forma $T_B = \Delta E_a/32k$. La curva T_B versus D es calculado por la fórmula

$$T_B = K_{eff}V/30k = K_{eff}(\pi D^3/6)/30k \quad (2.18)$$

en la Fig. 2.9 se muestran T_B vs D para cuatro diferentes constantes de anisotropía, reportados en la literatura para α - y β -Co.

Sabiendo T_B (de mediciones magnéticas estáticas) y el diámetro medio de partícula (por ejemplo, a partir de medidas TEM), se puede determinar la constante de anisotropía efectiva con la fórmula 2.18. Los datos experimentales sobre la temperatura de bloqueo como una función del diámetro de partícula fueron obtenidos por Chen *et al.* [43] para nanopartículas de Co preparadas por la técnica microemulsión. Para partículas pequeñas, T_B se encontró que era mucho mayor que el calculado por la fórmula 2.18, lo que fue interpretado como evidencia de que la anisotropía magnética efectiva de nanopartículas de cobalto con $D = 1,8 - 2,5$ nm es anómalamente alta en comparación con muestras *bulk*. Este efecto parece ser debido a la importante contribución de anisotropía de superficie (véase a continuación).

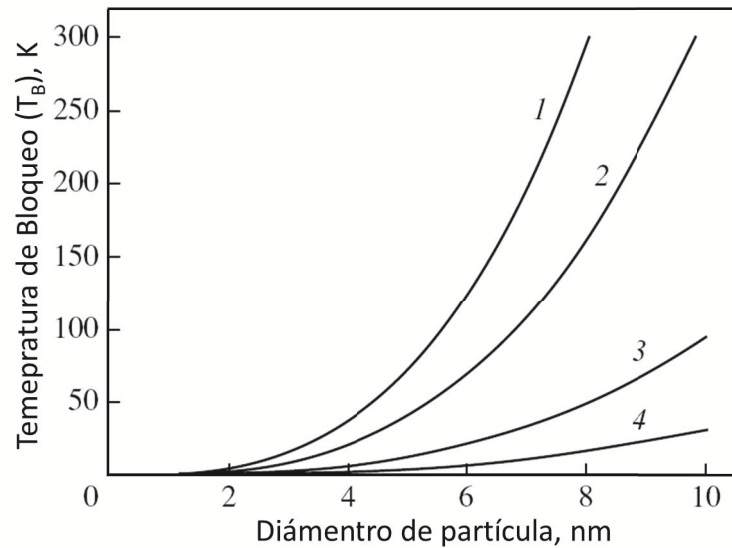


Figura 2.9: Los gráficos de la temperatura de bloqueo vs diámetro de nanopartículas de Co calculado por la fórmula 2.18 usando constantes de anisotropía de (1) $4,5 \times 10^5$, (2) $2,5 \times 10^5$, (3) $7,5 \times 10^4$, y $2,5 \times 10^4$ J/m³.

Por lo tanto, por debajo de T_B , el tiempo que toma para que el sistema alcan-

ce el equilibrio después de un cambio en el campo magnético aplicado es muy largo. Por esta razón, en mediciones magnéticas estáticas tanto ZFC y FC, el sistema de partículas superparamagnéticas recuerda el valor de magnetización que tenía en la temperatura de bloqueo. Este valor se puede obtener de la Eq. 2.17 después de sustituir la temperatura apropiada (T_B) y el campo magnético ($H = 0$ en ZFC y $H \neq 0$ en las mediciones de FC). La Fig. 2.10 ilustra la diferencia en el comportamiento magnético de las nanopartículas en las mediciones ZFC y FC. Por simplicidad, el esquema muestra dos partículas elipsoidales con ejes de anisotropía paralelo (en sistemas reales, los ejes están orientados al azar). Las flechas en negrita indican las direcciones de los momentos magnéticos de las partículas. Después de enfriar a continuación T_B sin campo aplicado, $H = 0$ (Fig. 2.10, parte superior), las dos direcciones equivalentes (paralelo al eje de anisotropía) de los momentos congelados son igualmente probables, y el momento M total del sistema es cero. Durante el enfriamiento por debajo de T_B sin campo magnético aplicado (Fig. 2.10, parte inferior), los momentos se congelan en a lo largo del campo magnético (que está alineado con el eje de anisotropía en la Fig. 2.10 para mayor simplicidad). En consecuencia, en las mediciones de FC el momento magnético total del sistema es diferente de cero.

La principal dificultad en la interpretación de los datos experimentales en cuestión es que los sistemas reales son partículas que difieren en tamaño (el margen de variación es típicamente no menos de 5-10 %). Dado que T_B depende del tamaño de partícula (Fig. 2.9), para cada temperatura una fracción de las partículas están en un estado de bloqueo ($T < T_B$), mientras que el resto de las partículas están en un estado superparamagnético ($T > T_B$). Tenga en cuenta que, cuando un campo magnético se aplica, incluso las partículas bloqueadas contribuyen a la magnetización del sistema debido a que sus momentos magnéticos se desvían de sus ejes fáciles hacia las direcciones correspondientes al mínimo local en energía. Este proceso no se ve impedida por una barrera de potencial y, por lo tanto, es posible a cualquier temperatura finita [44]. El momento magnético ZFC se puede escribir de la forma [45, 46]

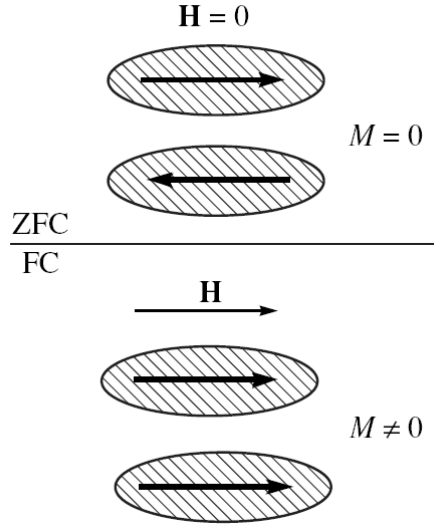


Figura 2.10: Ilustración esquemático de la diferencia en el comportamiento magnético de las nanopartículas en las mediciones ZFC y FC. Por simplicidad se muestran sólo dos partículas elipsoidales idénticas, y el campo magnético aplicado está alineado con el eje de anisotropía de las partículas. Las flechas en negrita indican las direcciones de los momentos magnéticos de las partículas.

$$J_{ZFC}(H, T) = \frac{J_s^2 H}{3K_{av}} \int_{V_b(T, H)}^{\infty} f(V) dV + (J_s^2 H / 3kT) \int_0^{V_b(T, H)} V f(V) dV \quad (2.19)$$

donde $V_b(T, H) = 30kT/K_{av}$, y $f(V)$ es la densidad de probabilidad de la distribución de volumen de las partículas. El primer término en la Eq. 2.19 describe la contribución del sistema de partículas en un estado bloqueado. Su tamaño relativo disminuye con el aumento de la temperatura, así como el número de partículas bloqueadas. Durante el calentamiento en mediciones ZFC, algunas de las partículas permanecen en el estado bloqueado; para los otros partículas (más pequeñas), el tiempo de medición es lo suficientemente largo para alcanzar el equilibrio de sus momentos magnéticos. El máximo en $J_{ZFC}(T)$ es debido a la competencia entre los dos términos de la Eq. 2.19, que describe una disminución en el momento magnético de las partículas bloqueadas con aumento de la temperatura y un aumento en la cantidad de tales partículas.

Al analizar la curva $J_{FC}(T)$, se debe tener en cuenta que la contribución de

las partículas bloqueados (el primer término en la Eq. 2.20) está determinada por su estado a la temperatura de bloqueo.

$$J_{FC}(H, T) = \frac{30J_s^2 H}{3K_{av}} \int_{V_b(T, H)}^{\infty} f(V) dV + (J_s^2 H / 3kT) \int_0^{V_b(T, H)} V f(V) dV \quad (2.20)$$

De las Eqs. 2.19 y 2.20 se deduce que $J_{FC} \geq J_{ZFC}$. La igualdad corresponde a la ausencia de partículas bloqueadas a temperatura T_{irr} . Las dependencias de temperatura del momento magnético calculado por las Eqs. 2.19 y 2.20 para una distribución de diámetro de partícula lognormal [47, 48, 113]

$$F(D) dD = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \frac{1}{\sigma D} \exp \left[-\frac{(\ln(D) - \langle D \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] dD \quad (2.21)$$

como se muestra en la Fig. 2.11. se puede observar que el pico de magnetización temperatura T_{max} en la curva J_{ZFC} coincide con la temperatura media de bloqueo $\langle T_B \rangle$ sólo en una pequeña faja de la distribución de tamaño de partícula, la diferencia $T_{max} - \langle T_B \rangle$ aumenta con σ .

Abajo de T_{max} , la curva $J_{FC}(T)$ en la meseta (plan-alto) empieza en la temperatura de saturación T_{sat} , que depende de la varianza de la distribución $f(D)$. La diferencia $T_{sat} - T_{max}$ aumenta con σ (Fig. 2.11). Desde que momento magnético independiente de la temperatura implica que todas las partículas están bloqueadas, un aumento de la J_{FC} con disminución de la temperatura puede ser interpretado como evidencia de la presencia de partículas pequeñas. Datos experimentales $J_{FC}(T)$ a menudo no muestran las curvas de saturación, lo cual puede ser debido a la baja T_{sat} . La Fig. 2.12 muestra datos experimentales $J(T)$ reportados por Leslie-Pelecky et al. [30] para nanopartículas de Co de 2 – 5 nm en un polímero. La comparación de las Figs. 2.11 y 2.12 sugiere que la distribución del tamaño de partícula en [50] fue lognormal, con una variación bastante grande, ya que $T_{max} \simeq 5$ K, y $T_{irr} \simeq 7,5$ K = $1,5T_{max}$. Se puede esperar que J_{FC} satura a $T < 0,5T_{max} \simeq 2,5$ K.

La distribución del tamaño de partícula en algunos casos puede diferir de una lognormal, por ejemplo, puede ser bimodal [48]. El máximo en $J_{ZFC}(T)$

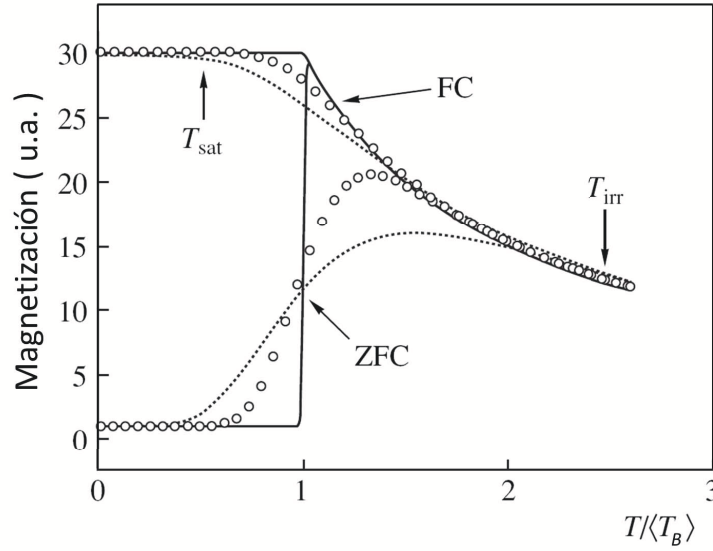


Figura 2.11: La magnetización estática (J) dependiente de temperatura se es calculado por las ecuaciones 2.19 y 2.20 para un sistema de un solo dominio de nanopartículas (distribución de volumen lognormal de las partículas con $\sigma = 0,4$ (líneas punteadas), $0,2$ (círculos abiertos) y $0,01$ (líneas continuas); J está normalizada para $j_s^2 H / 3K_{av}$; la temperatura media de bloqueo ($\langle T_B \rangle$) está relacionado con volumen medio de la partícula $\langle V \rangle$ por $\langle T_B \rangle = K_{av} / 30K$; las temperaturas de saturación y de irreversibilidad (T_{sat} y T_{irr}) se muestran para $\sigma = 0,4$)

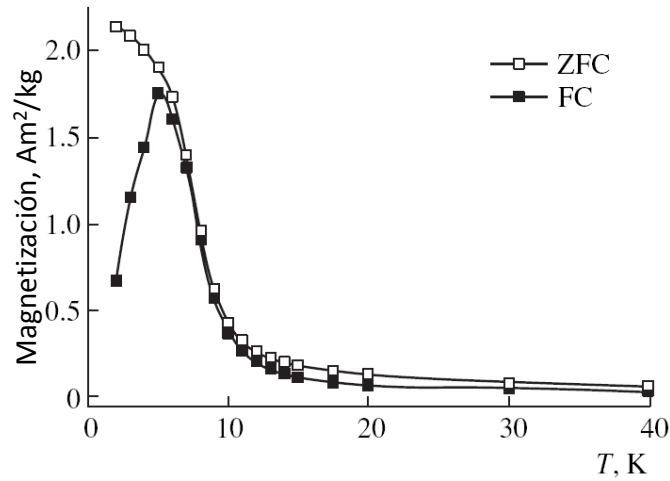


Figura 2.12: Datos experimentales $J(T)$ para un sistema de nanopartículas de cobalto en un polímero [30].

(así como en la temperatura media de bloqueo) que es determina principalmente por partículas grandes, mientras que el aumento de $J_{FC}(T)$ desde baja temperatura debe ser gradual debido sólo a las pequeñas partículas. El $J_{ZFC}(T)$ y $J_{FC}(T)$ por debajo de comportamientos T_{max} puede estar influida por las in-

teracciones entre partículas [36, 140] y los H_{meas} de medición de campo magnético [140, 52]. Con H_{meas} crecientes, la $J_{ZFC}(T)$ curva se vuelve más plano, y su máximo se desplaza hacia temperaturas más bajas, como se ejemplifica por los datos en la Fig. 2.13 para nanopartículas de cobalto oxidados preparados por condensación en el plasma [52]. Es de interés señalar que, a bajas campos de medición ($\sim 10^4$ A/m), el $J_{FC}(T)$ curva tiene una parte plana debajo de T_{max} ; en alta H ($\sim 10^6$ A/m), el momento magnético aumenta con la disminución temperatura incluso cerca del cero absoluto (Fig. 2.13).

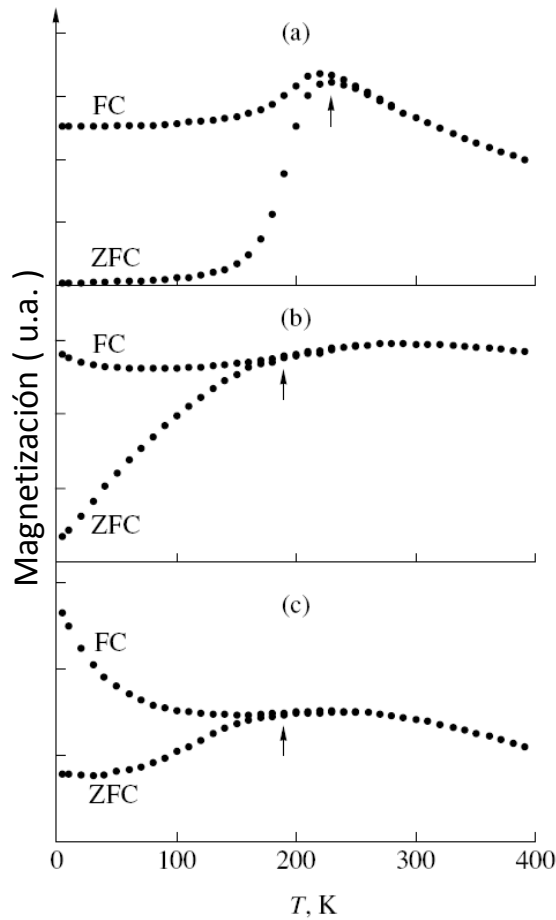


Figura 2.13: Efecto del medida del campo magnético en dependencia de la temperatura de la magnetización de las nanopartículas de cobalto con un diámetro medio de 6 nm recubierto con CoO [50]: H_{medid} = (a) 10^4 , (b) $1,6 \times 10^6$, (c) 4×10^6 A/m; T_{irr} (flechas)= (a) 230, (b, c) 190 K.

Por lo tanto, la temperatura de bloqueo es más bien difícil de evaluar a partir de datos magnéticos estáticos. En un sistema que consta de partículas

idénticas, la transición al estado bloqueado se evidencia por un fuerte aumento de la magnetización en las mediciones ZFC (Fig. 2.11). Otra posible indicación de la transición a un estado superparamagnético es una desaparición brusca de histéresis magnética, como una función de la temperatura. En contraste, la aparición de histéresis apuntaría a bloqueo. Sin embargo, las partículas, por regla general, difieren en tamaño (y otros parámetros) y, a una temperatura fija, las partículas más grandes se encuentran en un estado bloqueado, mientras que las partículas más pequeñas siguen siendo superparamagnético. Por lo tanto, el comportamiento de histéresis se limita a indicar que el sistema contiene partículas suficientemente grandes. En las mediciones de magnetización estática como una función de la temperatura, a menudo se supone que el T_b promedio está cerca al pico de la magnetización para la temperatura T_{mx} en la curva de J_{ZFC} . Sin embargo esto es una aproximación cuestionable, en particular para un sistema de partículas con interacción [36]. Al mismo tiempo, como se muestra en [113] y visto en la Fig. 2.11, la comparación de las curvas ZFC y FC para partículas con interacción débil y una distribución de tamaño log normal hace que sea posible determinar con precisión la temperatura media de bloqueo, que siempre está por debajo de T_{max} . Sabemos que con el valor medio de la temperatura de bloqueo, se puede determinar la energía de anisotropía magnética por la ecuación 2.17 y, si se conoce el tamaño de las partículas, para evaluar el efecto de superficie en la anisotropía magnética de las partículas véase, por ejemplo, [53].

3

Síntesis de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos

La preparación de las nanopartículas (NPs) puede ser clasificada en dos categorías: por subdivisión de los materiales en volumen (métodos físicos) y por crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares (métodos químicos). Los primeros incluyen la molienda mecánica (mecanosíntesis), pulverizado y evaporación por descarga de arco de metales *bulk*. Estos producen generalmente nanopartículas grandes y de con ancha distribución de tamaño. Por el contrario las nanopartículas producidas por procesos químicos son pequeñas con estrechas distribuciones de tamaño.

Los métodos químicos son elegidos según la naturaleza de aplicación, principalmente visando el costo de producción así como y grado de homogeneidad o polidispersión, los métodos químicos más conocidos son: co-precipitación, tecnología de micelas inversas y micro-emulsión, síntesis sol-gel, reacciones hidrotérmicas, hidrólisis y termólisis de precursores, síntesis de inyección de flujo y *electrospray* [55]. La síntesis de nanopartículas superparamagnéticas es un proceso complejo, debido a su naturaleza coloidal. Para las aplicaciones de eliminación de metales pesados, una adecuada modificación de la superficie de las nanopartículas es un aspecto crítico, así como la selectividad y la estabi-

lidad acuosa de estos materiales. Para este fin, en la última década, nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizados con moléculas orgánicas e inorgánicas se han desarrollado y propuesto modificaciones de los métodos de síntesis mencionados anteriormente. A continuación mencionaremos una breve descripción de los métodos más ampliamente utilizados para la preparación de materiales para las diferentes aplicaciones.

3.0.1. Síntesis en fase líquida

Los principios por los que las partículas monodispersas (con una desviación estándar relativa de $\sim 5\%$) se pueden preparar fácilmente se presentan en un diagrama determinado por LaMer (Fig. 3.1). Como se describe en el diagrama de LaMer, para la precipitación homogénea, como la concentración aumenta y pasa la saturación, se alcanza un punto en el que se produce la nucleación. El crecimiento de partículas y la cristalinidad se produce por una combinación de la difusión de los átomos sobre los núcleos y con la agregación irreversible de núcleos. Los requisitos para el tamaño, monodispersión y cristalinidad se determinan controlando los diferentes parámetros del diagrama LaMer, así como el τ , C_s y C_{ss} .

Los Valores óptimos para una monodispersión según en el diagrama de LaMer deben tomar en cuenta lo siguiente:

(I) La tasa de nucleación debe ser lo suficientemente alta para que la concentración no tenga que seguir subiendo. En su lugar, una explosión de núcleos (auto-nucleación) debe crearse un corto período de tiempo (τ' corto).

(II) La tasa de crecimiento de estos núcleos (semillas) debe ser lo suficientemente rápido como para reducir la concentración por debajo del punto de concentración de nucleación, de forma rápida. De esta manera se crean sólo un número limitado de partículas.

(III) La tasa de crecimiento (a partir de las semillas) debe ser lo suficientemente lento, sin embargo, el tiempo del período de crecimiento debe ser comparable con el período de nucleación (τ'). Esto por lo general se reduce el tamaño de la distribución que resulta de nucleación período finito. Por lo

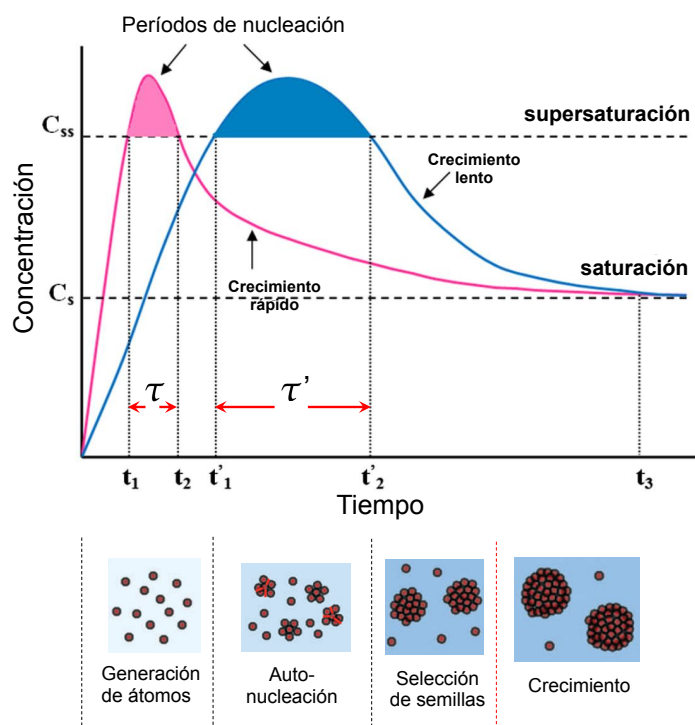


Figura 3.1: Modelo LaMer que describe los procesos de nucleación de nanopartículas, simples y múltiples.

tanto, mediante el control de estos factores MNPs monodispersas con diferentes tamaños pueden ser sintetizados.

3.1. Formación de fase sólida de magnetita y maghemita

La presencia de iones ferrosos y férricos simultáneamente en solución orienta el proceso de condensación o co-precipitación para la formación de fases específicas, por ejemplo, fougurite *green rusts*, de tipo estructural hidrotalcita, y magnetita o maghemita, de tipo estructural espinel. La formación de estas fases mixtas depende de muchos factores tales como la concentración de hierro, el pH y especialmente, la composición del sistema el cual se define como $x = [Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})]$ (ver Fig. 3.2). Estas fases son de gran importancia porque la ougerite son productos intermedios reactivos en corrosión acuosa de hierro y se encuentran en abundancia en los suelos reductomórficos. Por otro

lado lo óxidos de espinel son materiales ferrimagnéticos utilizables para muchas aplicaciones tecnológicas. Todas estas fases pueden tener un rango más o menos amplio de la composición x . Para fougérite, x es cerca de 0.33, mientras que x es igual a 0.66 para la magnetita. Una característica especial de estas fases se encuentra en el hecho de que los electrones son móviles a temperatura ambiente en la estructura espinel que conduce a un estado $Fe^{2,5+}$ para los cationes octaédricos, mientras que no existe tal salto de electrones a través del marco bidimensional de fougérite.

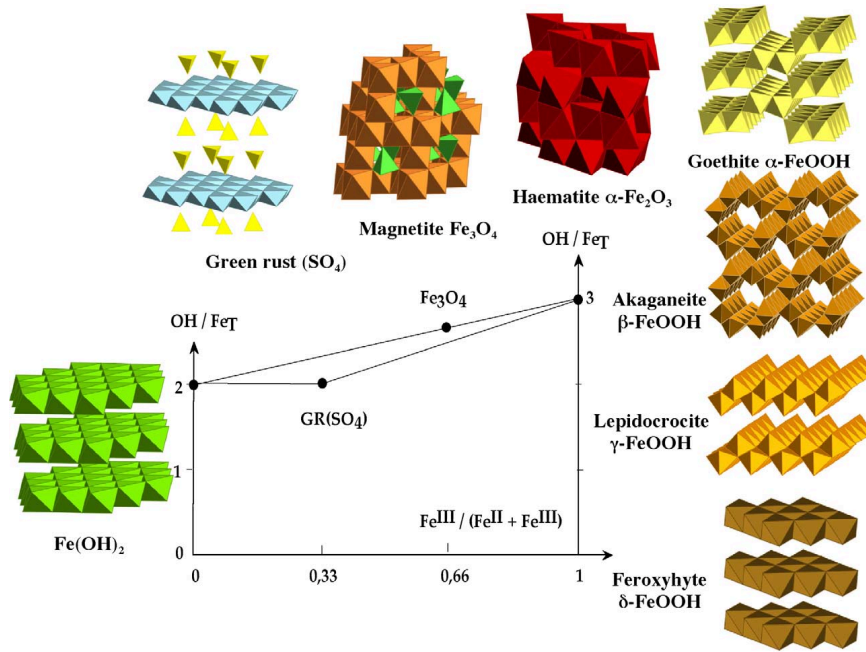


Figura 3.2: Las diferentes fases de oxi-hidróxidos de hierro formados como una función de la relación de hidroxilación y la composición en el sistema ferroso-férrico. Fig. extraída de [81].

La magnetita Fe_3O_4 se obtiene fácilmente por el método de coprecipitación, de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en solución acuosa, con $x = 0,66$. Los iones de hierro se distribuyen en los sitios tetraédrica (A) y octaédricos (B) y del apilamiento estructural fcc de oxígeno de acuerdo con $[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]_BO_4$, también llamado de espinel inverso (ver mas detalles en la Fig. 3.3). La magnetita se caracteriza por un salto rápido de electrones entre los cationes de hierro en la subred octaédrica (B). La cristalización del espinel es cuasi-inmediata a temperatura ambiente y transferencia de electrones entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} desempeñan un

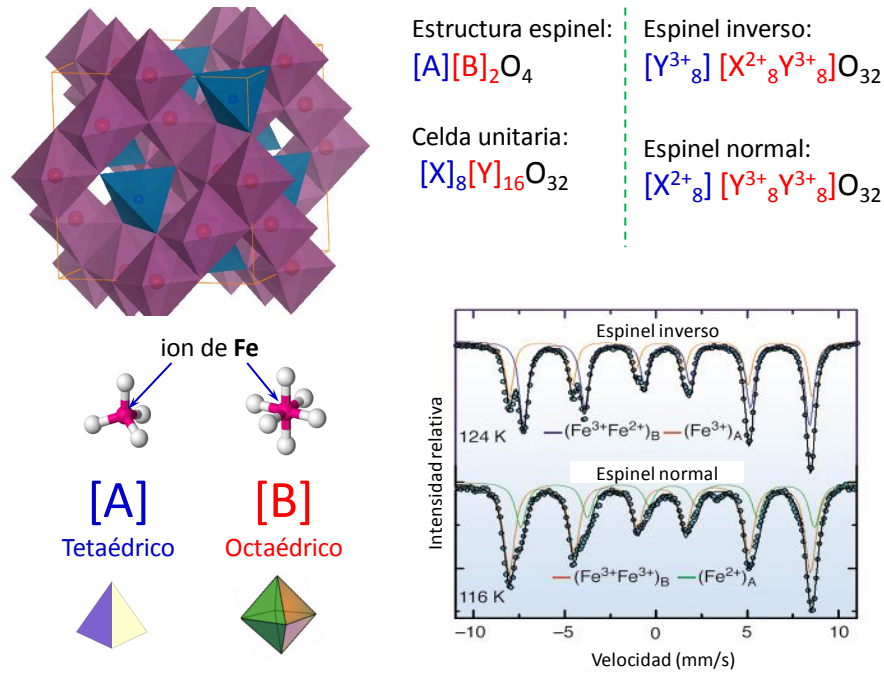
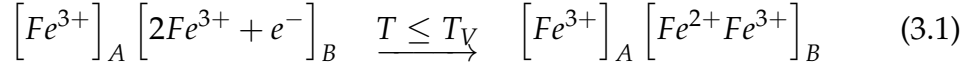


Figura 3.3: Composición y estructura del spinel, inverso y normal.

papel fundamental en el proceso.

Existen 2 configuraciones posibles para la magnetita denominados de espinel inverso y normal, los cuales están separados por la temperatura de Verwey ($T_V = 122$ K) en condiciones normales, el cual puede ser alterado variando la presión $T_V(p)$ [57].

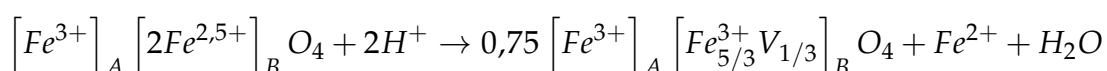
La presencia de los iones de valencia mixta de *Fe* en los sitios [B] motivaron a Verwey y muchos otros, incluyendo Mott, la hipótesis de que el intercambio electrónico entre los iones ferrosos y férricos tenían lugar por encima de T_V . Un desorden o desvalance de carga (CD) en el site [B], se propaga a través de todo el cristal, esto explicaría la naturaleza metálica de la magnetita a $T > T_V$, un reordenamiento o equilibrio de carga (CO) por debajo de T_V explicaría la transición metal-aislante observada [58]. En los últimos años se han realizado numerosos estudios en busca de la elusiva CO que tiene lugar a lo largo del sitio [B], es decir, una transición de un estado CD (lado izquierdo) a un estado de CO (lado derecho):



Por otro lado la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), con $\left[Fe^{3+}\right]_A \left[Fe_{5/3}^{3+}V_{1/3}\right]_B O_4$ donde V significa una vacante catiónica) no se forma directamente en la solución por precipitación de los iones férricos, pero una pequeña proporción de Fe^{2+} ($\geq 10\%$ de moles) induce la cristalización de todo el hierro en espinel [59, 60]. Todos los iones Fe^{2+} se incorporan en el precipitado temprano, un Fe^{2+} -ferrihidrita forma un ordenamiento de corto alcance, material de valencia mixta exhibiendo un rápido salto de electrones. La movilidad de los electrones da lugar a reordenamientos de la estructura local y llevando al ordenamiento espinel. Además de este proceso, la cristalización de espinel también puede proceder por disolución-cristalización, dando como resultado dos familias de partículas de espinel no estequiométricas $\left[Fe^{3+}\right]_A \left[Fe_{1+2z/3}^{3+}Fe_{1-z}^{2+}V_{z/3}\right]_B O_4$ de diferentes tamaños medios [59, 60]. La importancia relativa de estas dos vías depende del nivel de Fe^{2+} en el sistema, los productos finales de la coprecipitación con una sola fase solo es posible para $0,60 \leq x \leq 0,66$. La comparación con los casos donde M^{2+} es diferente de Fe^{2+} destaca el papel de la movilidad de electrones entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en el proceso de cristalización. Con otros cationes bivalentes, transferencias intervalencia son insignificantes y una espinel de ferrita se forma sólo por disolución-cristalización [61]. Con $x = 0,66$, correspondiente a la magnetita estequiométrica, el tamaño medio de partícula se controla finamente en el intervalo de 2-12 nm por las condiciones de precipitación, el pH y la fuerza iónica [62, 63, 64].

Las nanopartículas de magnetita son muy sensibles a la oxidación y se transforman en maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La alta reactividad es, obviamente, debido a la alta relación superficie/volumen, pero la oxidación aérea no es la única manera de ir a maghemita. Debido a la alta movilidad de electrones en la mayor parte, las nanopartículas de magnetita dan lugar a una interesante química de la superficie. Diferentes interfacial iónica y/o electrónica transferencias dependiendo del pH de la suspensión pueden estar implicados en la

transformación. En medio básico, la oxidación de la magnetita procede por reducción del oxígeno en la superficie de las partículas (sólo por transferencia de electrones) y la coordinación de los iones de óxido, mientras que en medio ácido y las condiciones anaerobias, iones de Fe^{2+} superficiales se desorben como complejos *hexaaquo*¹ en solución (transferencia de electrones y iones) de acuerdo con [70]:



En ambos casos, la oxidación de los iones de Fe^{2+} se correlaciona con la migración de los cationes a través del entramado de la estructura, la creación de vacantes catiónicos ocurre con el fin de mantener el balance de carga, tal como se representa en la Fig. 3.4.

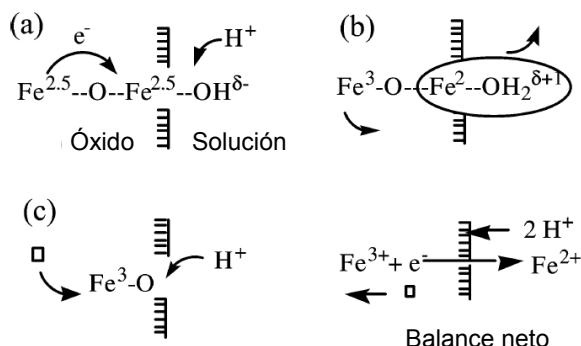


Figura 3.4: Esquema de la oxidación de la magnetita en maghemita en suspensión ácida: (a) por protonación de un átomo de oxígeno superficial, un electrón móvil se localiza en un ion de hierro octaédrico superficial; (b) en estas condiciones ácidas (pH alrededor de 2), el ion de hierro (II) formado se libera en forma de un catión *hexaaquo* soluble dejando un exceso de carga positiva en el interior de la partícula; (c) el exceso de carga se compensa moviendo un ion férrico hacia la superficie con el fin de crear una vacante catiónica en la red. El saldo neto de eliminación de iones de Fe (II) es la oxidación de material y la difusión de vacantes catiónicos hacia el interior de las partículas.

La movilidad de los electrones en la subred octaédrica renueva los iones ferrosos de la superficie y permiten que la reacción llegue a su fin. La oxidación en medio ácido (pH \approx 2) no conduce a la variación apreciable de tamaño. Esta reacción es aparentemente reversible. La adsorción de iones ferrosos en

¹Un complejo que contiene seis moléculas de agua coordinado al ion metálico central.

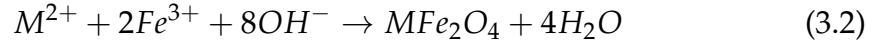
partículas de maghemita por la elevación del pH lleva a que se alcanza la composición de magnetita ($x = 0,66$) y todos los iones de hierro aparecen como "espinel de hierro", esto puede ser fácilmente verificado por la técnica de espectroscopía Mössbauer [66, 67, 68]. De hecho, no hay migración de iones de hierro hacia el interior de las partículas. Los electrones (y presumiblemente protones) se inyectan en la partícula de la capa adsorbida hidróxido ferroso. Esta capa se cristaliza en forma de espinel y la reacción se detiene cuando se llega a poblaciones iguales de Fe^{3+} y Fe^{2+} en la subred octaédrica. Similares transferencias de electrones ocurren durante la adsorción de los iones férricos en magnetita [69] o la reducción de los iones de plata o de platino en suspensión de magnetita, que conduce a una mezcla de nanopartículas de maghemita y plata o platino [70].

Partículas de maghemita resultantes de la oxidación de la magnetita pueden formar fácilmente dispersiones acuosas muy estables. En medio ácido y a baja fuerza iónica, las nanopartículas maghemita tienen una alta densidad de carga positiva y por lo tanto se dispersan bien en agua prácticamente libres de agregación. La formación de estos precipitados estables es un paso clave para la preparación de los materiales magnéticos como ferrofluidos [71, 72, 73, 74, 75]. La dispersión de partículas en matrices orgánicas o inorgánicas permitió la síntesis de diversos materiales compuestos magnéticos muy adecuada para los estudios sobre el magnetismo de las nanopartículas, incluyendo las mediciones de partícula única [76].

3.2. Métodos Químicas de Síntesis

3.2.1. Co-precipitación

Este método es probablemente la vía química más simple y más eficiente para obtener partículas magnéticas. La magnetita se prepara generalmente por una mezcla estequiométrica de sales ferrosas y férricas en medio acuoso. La reacción química de la formación de Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ o ferritas puede ser escrita mediante la ecuación 3.2.



Donde M puede ser Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} . La precipitación completa se debe esperar en un nivel de pH entre 8 y 14, con una relación estequiométrica de 2:1 (Fe^{3+}/M^{2+}) en un entorno de oxígeno no oxidante [78]. Nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) no son muy estables en condiciones ambientales, y se oxidan fácilmente a maghemita o cuando este es disuelto en un medio ácido. Donde la maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) es ferrimagnético, por lo que su oxidación es un problema menor. Por lo tanto, las partículas de magnetita se pueden someter a la oxidación deliberada para convertirlos en un maghemita [79]. El tamaño, la forma, y la composición de los SPIONs dependen en gran medida del tipo de sales [80, 81] utilizadas (por ejemplo, cloruros, sulfatos, nitratos), y la relación M^{2+}/Fe^{3+} , la temperatura de reacción, el valor del pH, además de tipo de base, así como también tasa el mezclado, la fuerza iónica del medio, la flujo y burbujeo de gas nitrógeno u otro gas inerte. Usando este método se obtienen nanopartículas con tamaños que van de 5 a 100 nm. La adición de aniones orgánicos quelantes, tales como los iones carboxilato (por ejemplo, ácido láurico, cítrico, glucónico, o ácido oleico) o agentes poliméricos formadores de superficie (por ejemplo, dextrano, carboxidextrano, almidón, o alcohol polivinílico) durante la formación de magnetita puede ayudar a controlar el tamaño de los las nanopartículas [55] así como evitar la oxidación deliberada del magnetita cuando los SPIONs entran en contacto con el aire.

Hyeon *et al.* [82] sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 por hidrólisis en una solución acuosa que contiene sales ferrosas y férricas en diversas proporciones con una 1,6-hexanodiamina como base. Ellos encontraron que cuando se incrementó la relación de los iones férricos a ferrosos, se promovió la formación de partículas grandes de hidróxido como precursor de Fe_3O_4 , lo que resultó en un aumento en el tamaño de las nanopartículas de Fe_3O_4 . Como resultado, el diámetro medio de las nanopartículas aumentó de ~ 9 a ~ 37 nm cuando el porcentaje molar de los iones férricos con respecto a los iones totales de hierro se aumentó de 33 a 100 %. Además, se demostró que las propiedades

magnéticas de las nanopartículas de Fe_3O_4 se pueden controlar mediante el ajuste de la relación molar de los iones férricos y ferrosos, así como el diámetro de partícula. Por otra parte, los valores de magnetización de saturación de las muestras sintetizadas fueron de 46.7 y 55.4 emu g⁻¹, con ambas sales: ferrosas y férricas y sulfato y cloruro, respectivamente. Estos resultados han sido corroborados por los datos de la literatura [83, 84].

Otro factor más importante que influye en la síntesis es la concentración de hierro que generalmente los valores óptimos son entre 39 y 78 mM [55]. En la síntesis de Fe_3O_4 , precipitación a temperaturas inferiores a 60 °C normalmente produce un oxihidróxido hidratado amorfo que se pueden convertir fácilmente en Fe_2O_3 , mientras que a temperaturas de reacción más altas (> 80 °C) favorece la formación de Fe_3O_4 [85, 86]. El pH adecuado para la rápida formación de Fe_3O_4 se logra mediante la adición de cantidades en exceso de la base. Shen *et al.* observó que el producto muestra un color pardusco, una indicación de la presencia de Fe_2O_3 , si la temperatura de precipitación fue inferior a 60 °C, o se añade insuficiente NH_4OH [87]. Hong *et al.* [88] observó que los precipitados de nanopartículas de Fe_3O_4 , utilizando NH_4OH en lugar de $NaOH$, tienen una mejor cristalinidad, mayor magnetización de saturación y de menor tamaño [89].

Qiu *et al.* [90] investigaron la dependencia de la fuerza iónica en la solución de reacción en la formación de NPs de magnetita. Las NPs de magnetita preparado con la adición de 1 M de $NaCl$ en una solución acuosa son más pequeñas que las formadas sin su adición. Sin embargo, estas nanopartículas más pequeñas se forman en soluciones de fuerza iónica superiores presentando una magnetización de saturación inferior (63 emu g⁻¹) que las preparadas en soluciones libre de $NaCl$ (71 emu g⁻¹). La magnetización inferior se atribuye a la disminución en el tamaño de las partículas cuando se prepara en medios más altos de fuerza iónica.

Un aumento de la velocidad de mezcla tiende a disminuir la tamaño de partícula. De la misma manera, se observa una disminución de tamaño, así como la polidispersión cuando se añade la base al reactivo en comparación con el

proceso contrario [91]. El burbujeo de los gases de nitrógeno a través de la solución no sólo protege contra la oxidación crítica de las NPs de magnetita sino que también reduce el tamaño de partícula cuando se compara con métodos sin la eliminación de oxígeno [92, 93].

Maghemita puede ser considerada como una magnetita deficiente de Fe^{2+} con la fórmula $\left[Fe_8^{3+}\right]_A \left[Fe_{40/3}^{3+} V_{8/3}\right]_B O_{32}$ donde V representa una vacante, A indica la posición octaédrica y B tetraédrica.

3.2.2. Tecnología de micelas inversas y micro-emulsión

Este método incluye agentes tensioactivos anfóteros para crear estructuras micelares invertidas-esféricas en agua, en disolventes no polares, ver Fig. 3.5. Las moléculas surfactantes pueden formar espontáneamente nanogotas de diferentes tamaños, micelas (1-10 nm) o emulsiones de agua en aceite (10-100 nm) [94, 95]. En estas nanogotas, soluciones acuosas de sales de hierro son encapsuladas por una capa de surfactante que los separa de una solución orgánica que lo rodea. Por lo tanto, este sistema actúa como nanoreactor para sintetizar nanopartículas que proporciona un aislamiento que limita la nucleación de partículas y el crecimiento. La principal ventaja de la micela inversa o de tecnología de la emulsión es la diversidad de las nanopartículas que se puede obtener mediante la variación de la naturaleza y cantidad de agente tensioactivo y co-tensioactivo, la fase de aceite, o las condiciones de reacción. Además, el tamaño de la partícula de magnetita puede ser controlado por la temperatura y la concentración de tensioactivo [94].

3.2.3. Temólisis de precursores

Descomposición orgánica en fase de solución del precursor de hierro a altas temperaturas (superiores a 200 °C) ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro [55]. Este método ha mejorado significativamente el control del tamaño medio, la distribución de tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas magnéticas. En este proceso, las condiciones de reacción, tales como solvente, temperatura, y tiempo, por lo general

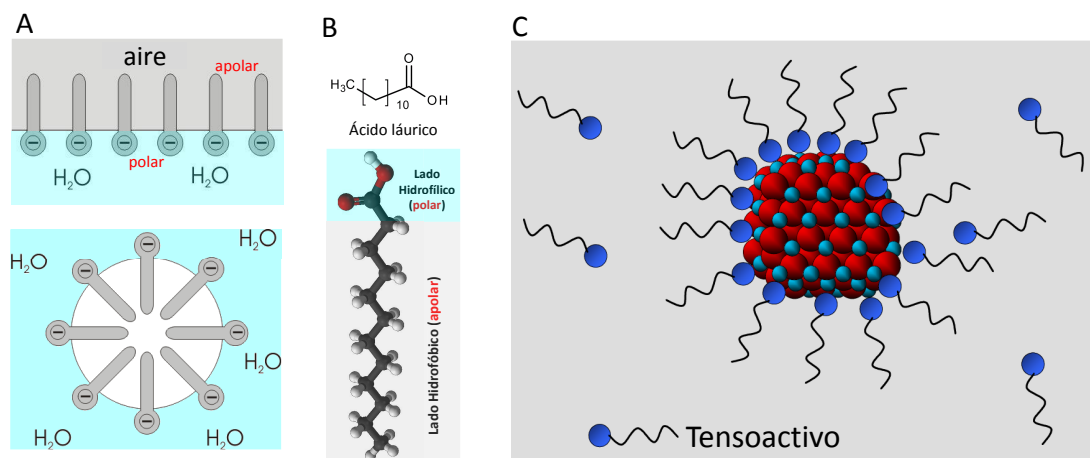


Figura 3.5: (A) Tensoactivos o tensioactivos (también llamados surfactantes) disueltos en agua forma 2 configuraciones particulares (arriba) capa superficial de un tensoactivo sobre una superficie de agua (abajo) micela. (B) Representación química y esquemática de la molécula anfipática Ácido Láurico (AL), con sus 2 lados polar y apolar. (C) Representación esquemática de un punto cuántico coloidal. Un núcleo cristalino está protegido por una monocapa de moléculas orgánicas que están coordinados a átomos de la superficie a través de su cabeza funcional.

tienen efectos importantes sobre los productos. Muchos precursores de hierro han sido probados. Por ejemplo, Sun y Zeng [96], han preparado nanopartículas de magnetita monodispersas con un tamaño de 3 a 20 nm por reacción a alta temperatura (265 ° C) a partir de precursores de hierro tales como acetilacetonato de hierro, $Fe(acac)_3$, en éter de fenilo en presencia de alcohol, ácido oleico, y oleilamina.

3.2.4. Reacción hidrotérmica

Síntesis hidrotérmica de nanopartículas de Fe_3O_4 se han reportado en la literatura durante la última década [97, 11, 99]. Estas reacciones se llevan a cabo en medios acuosos en reactores o autoclaves donde la presión puede ser superior a 2.000 psi y la temperatura puede estar por encima de 200 ° C. Hay dos rutas principales para la formación de magnetita a través de las condiciones hidrotérmicas: hidrólisis y oxidación o neutralización de los hidróxidos metálicos mixtos. Estas dos reacciones son muy similares, a excepción que sólo se utilizan sales de hierro en el primer método. En este proceso, las condiciones de reacción, tales como disolvente, temperatura, y tiempo, por lo general tienen

efectos importantes sobre los productos. En el procedimiento hidrotérmico, el tamaño de partícula se controla principalmente a través de los procesos de velocidad de nucleación y crecimiento de grano.

3.3. Métodos de protección de nanopartículas

Las nanopartículas magnéticas (MNPs) son muy sensibles a la oxidación y la aglomeración debido a que tiene un área superficial específica grande y también con alta reactividad química, así como su interacción dipolar magnético. Bajo condiciones ambientales, se produce una rápida oxidación de las superficies de las NPs, lo que lleva a la creación de capas delgadas de óxido delgadas, que cambian drásticamente las propiedades de las partículas. Se produce también una aglomeración natural de las nanopartículas en grupos más grandes, es otro problema que dificulta el tratamiento de dichos materiales. Con el fin de preservar sus propiedades magnéticas específicas, y para proteger a las nanopartículas tanto la oxidación y la aglomeración, básicamente se realiza un proceso de encapsulación. La encapsulación o revestimiento de las NPs ha sido empleado con éxito mediante el uso de carbono, sílice, metales preciosos, óxidos metálicos, polímeros orgánicos y tensioactivos. La estabilidad de una suspensión coloidal magnética resulta del equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión. La estabilización y evitar la aglomeración de MNPs pueden ser alcanzados jugando con ambas fuerzas repulsivas: electrostática o estérica.

3.3.1. Recubrimientos orgánicos

Los tensioactivos o polímeros se emplean a menudo para pasivar la superficie de las nanopartículas durante o después de la síntesis para evitar la aglomeración. Varios enfoques han sido desarrollados para revestir las MNPs, incluyendo *in situ* y/o después de la síntesis con recubrimientos orgánicos. En el primer enfoque, NPs se recubren durante el proceso de síntesis, en este caso el crecimiento de partículas puede ser limitada, por el mismo motivo. Por ejemplo, Josephson *et al.* han desarrollado un proceso de co-precipitación

en presencia de dextrano [100]. El método de recubrimiento de post-síntesis consiste en injertar el polímero o agente tensioactivo sobre las partículas magnéticas una vez sintetizados [101, 102, 103].

Generalmente repulsión electrostática o repulsión estérica pueden utilizarse para dispersar la nanopartículas y mantenerlos en un estado coloidal estable (estabilización de las MNPs sintetizados en suspensión). Además, los tensioactivos o polímeros se pueden anclar químicamente o adsorbidos físicamente a las MNPs para formar una capa simple o doble [104, 105], lo que crea fuerza repulsiva (principalmente como repulsión estérica) para equilibrar las fuerzas de atracción magnética y de Van der Waals que actúan sobre los MNPs. Por lo tanto, por repulsión estérica, las partículas magnéticas se estabilizan en la suspensión.

3.3.2. Surfactantes

Una cobertura densa de tensioactivo orgánico es crucial para la prevención de las partículas de ser oxidada por el aire. Sun y Murray [106] mostraron este hecho en la síntesis de nanopartículas de *Co* en la presencia de un tensioactivo orgánico tal como ácido oleico, ácido láurico, ácido trioctylphosphonic y piridina. Entre los tensioactivos orgánicos, el ácido oleico es un excelente agente de revestimiento que se puede unir fuertemente a la superficie de los metales con óxidos nativos a través del grupo carboxilo. Este ha sido ampliamente usado en la síntesis de MNPs coloidales para un gran número de metales. Recientemente, Lu *et al.* [107] usaron varios agentes tensioactivos (ácido esteárico, ácido oleico y ácido elaídico) en la síntesis de MNPs de *Co* para investigar de la diferencia entre los agentes de recubrimiento y su capacidad para llevar a cabo el control del tamaño, la distribución y la estabilidad en el aire de MNPs. Ellos encontraron que el bajo rendimiento de ácido esteárico en la estabilidad de las nanopartículas se puede atribuir principalmente a su conformación lineal. A diferencia del ácido oleico el elaídico, no tiene ningún doble enlace $C = C$ en la cadena del ácido esteárico. Ellos concluyeron que la interacción del doble enlace entre los ácidos olefínicos (p. ej. ácido oleico) ayuda en la formación

de una capa densa en la superficie de las MNPs de Co. La superposición de los dobles enlaces entre moléculas adyacentes sería aumentar la dureza de la capa de cobertura. Dado que una capa superficial densa es más difícil que se formen a partir de ácidos alifáticos, se puede determinar con precisión la distancia entre partículas adyacentes, lo que permite que las partículas se auto-organicen en una especie de redes ordenadas. También, debido a la existencia de doble enlace en ácidos olefínicos, es posible formar geles magnéticos mediante la polimerización de reticulación y los dobles enlaces durante la evaporación de disolvente.

Solventes anfífilas ó anfipáticas

Las moléculas anfífilas, también llamadas anfipáticas, son aquellas moléculas que poseen un extremo hidrofílico o sea que es soluble en agua y otro hidrófobo o sea que rechaza el agua. Así, por ejemplo, cualquier tipo de aceite es hidrófobo porque no puede incorporarse al agua. Comúnmente estas dos partes tenderían a separarse si se agregan a una mezcla de dos sustancias, una hidrofóbica y una hidrofílica, lo que no puede cumplirse debido a que se encuentran unidas por un enlace químico. A estos compuestos que contienen grupos simultáneos fuertemente no polares y grupos fuertemente polares, el agua los dispersa o los solubiliza formando micelas o bicapas. Un ejemplo sencillo de biomolécula anfífilica que tiende a formar micelas es la sal sódica del ácido oleico; esta molécula posee un solo grupo carboxilo que es polar y tiende por ello a hidratarse con facilidad, y una larga cola hidrocarbonada, que es no polar e intrínsecamente insoluble en el agua. Otro ejemplo son los fosfolípidos, compuestos por dos ácidos grasos, los extremos hidrófobos; y un ácido fosfórico y un aminoalcohol (el extremo hidrófilo). Este también es el caso de los jabones, ya que las moléculas de jabón se adhieren por un lado a las moléculas de agua y por el otro a las partículas de suciedad. Los triglicéridos no son anfipáticos, no son solubles en agua o sea no cumplen con la doble característica de ser solubles en solventes orgánicos (no polares) y en el agua (polar). No es anfipática ya que las partes polares de la glicerina y de los ácidos grasos

están formando parte de los enlaces ester. El triglicérido, a diferencia del fosfolípido, no tiene el grupo fosfato que es el que, precisamente, le confiere esa característica anfipática.

Ácido etilendiamino tetraacético (EDTA)

El ácido etilendiaminotetraacético, también denominado EDTA o con menor frecuencia AEDT, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino (ver Fig. 3.6b,c), lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos.

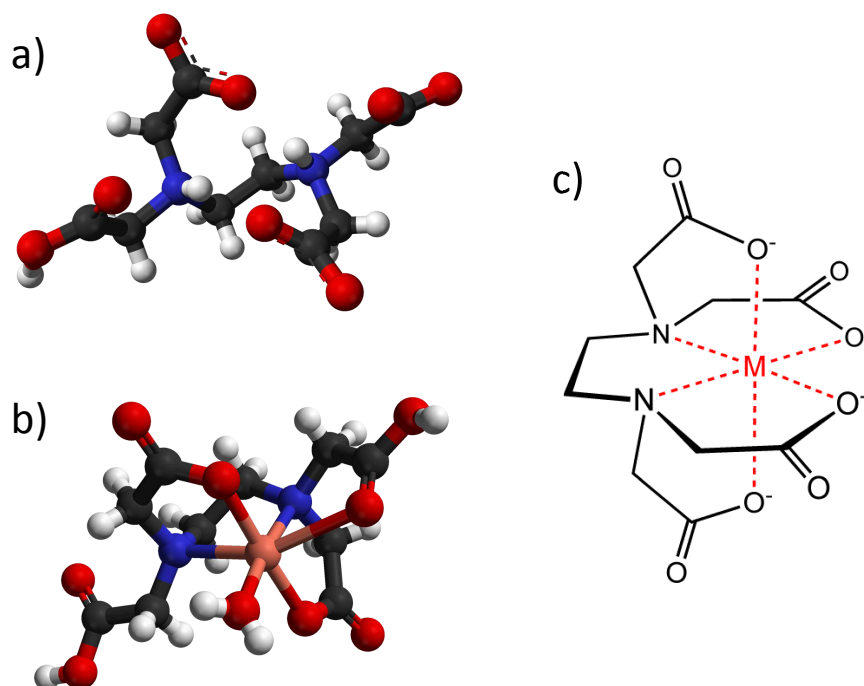


Figura 3.6: Configuración molecular de ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) (a) en forma libre. (b) cuando está ligado a un ion metálico (átomo en naranja) y (c) configuración esquemática del poder ligante al ion metálico (M) hexadentado. Átomos en gris (carbono), blanco (hidrógeno), rojo (oxígeno) y azul(nitrógeno).

EDTA, tiene cuatro carboxilos y dos grupos amino; grupos que pueden actuar como donantes de pares electrones, o bases de Lewis, su fórmula química es $C_{10}H_{16}N_2O_8$. La capacidad de EDTA para potencialmente donar sus seis

pares de electrones para la formación de enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos hace al EDTA un ligando hexadentado. Sin embargo, en la práctica EDTA suele estar parcialmente ionizado, y, por tanto, formar menos de seis enlaces covalentes coordinados con cationes metálicos.

El EDTA disódico ($C_{10}Na_2H_{14}N_2O_8$) se utiliza comúnmente para estandarizar las soluciones acuosas de cationes de metales de transición. La forma abreviada de ($Na_{4-x}H_xY$; donde $Y=C_{10}N_2O_8$) se puede utilizar para representar a cualquier especie de EDTA. Muchos autores prefieren representarlo en su formulación aun más compacta como H_xY , con la designación de x número de protones ácidos enlazados a la molécula de EDTA. El EDTA forma un complejo octaédrico con la mayoría de cationes metálicos $2+$, M^{2+} , en solución acuosa. La razón principal de que el EDTA se utiliza de manera amplia en la normalización de los cationes metálicos de soluciones es que la constante de formación para la mayoría de complejos cationes metálicos con EDTA es muy alta, lo que significa que el equilibrio de la reacción:



Esta reacción se lleva a cabo en una solución básico eliminando los H^+ , cuando este se forma, lo que también favorece la formación de los complejos de EDTA con cationes metálicos como producto de la reacción. Para la mayoría de los propósitos se puede considerar que la formación de los complejos EDTA con cationes metálicos es completa, y esta es la principal razón por el cual el EDTA se utiliza en valoraciones/estandarizaciones de este tipo. Por tanto, el EDTA y sus sales sódicas derivadas se utilizan para precipitar metales pesados tóxicos de manera que puedan ser excretados por la orina. La fijación de plomo, cadmio, níquel por el EDTA, muestra una relación favorable en el cuerpo humano, sin embargo, la unión a cobre, hierro y cobalto no es tan fuerte.

Ácido Láurico

El ácido láurico (denominado también como Ácido dodecanóico) es un ácido graso saturado de cadena de doce átomos de carbono (fórmula $C_{12}H_{24}O_2$)

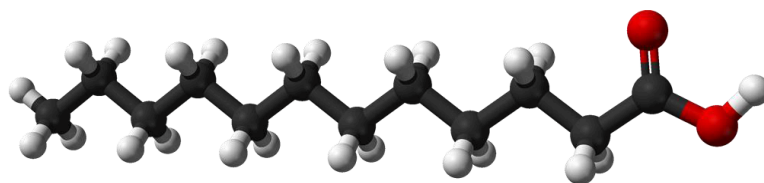


Figura 3.7: Molécula de ácido láurico (AL) libre. Donde los átomos en gris (carbono), blanco (hidrógeno), rojo (oxígeno).

con un ligero olor a jabón. Suelen proceder de las semillas de diferentes tipos de palmeras. Se encuentra relativamente abundante en el aceite de semillas de palma (no confundir con aceite de palma) y de coco y se cree que posee propiedades antimicrobianas [108, 109]. Se encuentra en cierta proporción en la leche humana (6.2 % de la grasa total), la leche de vaca (2.9 %), así como la leche de cabra (3.1 %).

Se considera un ácido graso de bajo riesgo en su manipulación, de una vida media larga. A temperatura ambiente presenta una apariencia sólida, pero funde fácilmente en agua hirviendo. Los jabones elaborados con ácido láurico producen grandes cantidades de espuma y poseen la propiedad de disolver la grasa y el aceite rápidamente.

Ácido Oleico

El ácido oleico es un tipo de grasa típica de los aceites vegetales como el aceite de oliva, del aguacate, etc. Ejerce una acción beneficiosa en los vasos sanguíneos reduciendo el riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares y hepáticas.

El ácido oleico es un líquido oleoso e incoloro. Su fórmula química es $C_{18}H_{34}O_2$. Es un ácido graso monoinsaturado, es decir, que tiene sólo un doble enlace en su estructura química. Toma un color de amarillento a café cuando entra en contacto con el aire. Por hidrogenación del ácido oleico se obtiene el ácido esteárico (saturado). Es insoluble en agua, pero soluble en benceno, alcohol, éter y otros disolventes orgánicos. Se solidifica por enfriamiento y funde a 14 °C. Su isómero trans (ácido elaídico) es sólido y funde a 51 °C; se puede obtener por

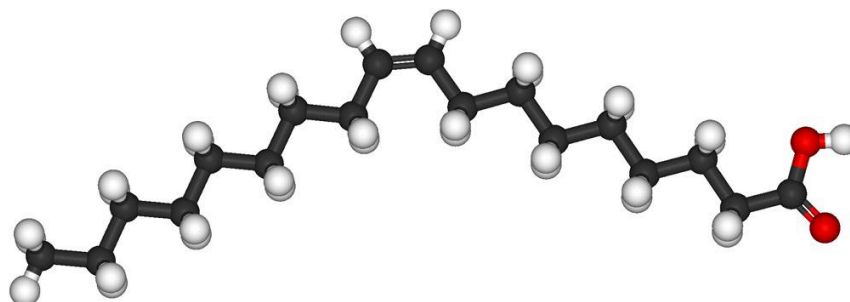


Figura 3.8: Molécula de ácido oleico (AO) libre. Donde los átomos en gris (carbono), blanco (hidrógeno), rojo (oxígeno)..

calentamiento del ácido oleico en presencia de un catalizador. Se encuentra, en forma de éster, en la mayoría de las grasas y aceites naturales.

En el aceite de oliva el ácido oleico está presente en una proporción en torno al 70-75 %, en el de girasol (alto-oleico) en torno al 80 %, en el aguacate en una proporción cercana al 70 %, mientras que en el aceite de girasol convencional, este ácido graso alcanza tan sólo un 35 %. El ácido oleico es el factor colecistocinético más potente que se encuentra en el aceite de oliva extra virgen. Favorece el movimiento muscular de la vesícula biliar impidiendo el estancamiento del líquido biliar. De este modo se previene la formación de cálculos biliares. La bilis favorece la emulsión de grasas y en consecuencia su digestión y absorción. El ácido oleico ejerce una acción benéfica sobre el sistema vascular y el corazón, ya que aumenta el llamado buen colesterol (HDL-c, Lipoproteínas de alta densidad) sanguíneo, contribuyendo a reducir el riesgo de enfermedades cardiovasculares.

3.3.3. Funcionalización de nanopartículas de óxidos de hierro

La peculiaridad de los enfoques coloidales reside en el hecho de que los SPIONs se puede manipular aún más después de la síntesis. Los SPIONs preparados que se componen de un núcleo cristalino inorgánico y una cáscara superficial de moléculas funcionalizantes (p. ej. surfactantes) que por su vez pueden ser nexos o ligantes de otras moléculas mas complejas, con una función mucho mas específica, el cual se determina según la función que estos van

cumplir y/o el tipo de aplicación de las NPs funcionalizadas, ver Fig. 3.9. Debido a que la superficie de los SPIONs, en la gran mayoría de las veces, están recubiertos con tensoactivos estos pueden ser solubilizados en una variedad de disolventes orgánicos, ser embebidas en una matriz polimérica, inmovilizado sobre metales, integrados en circuitos electrónicos, o pueden tener su superficie modificada intencionalmente con moléculas biológicas o con otro material inorgánico.

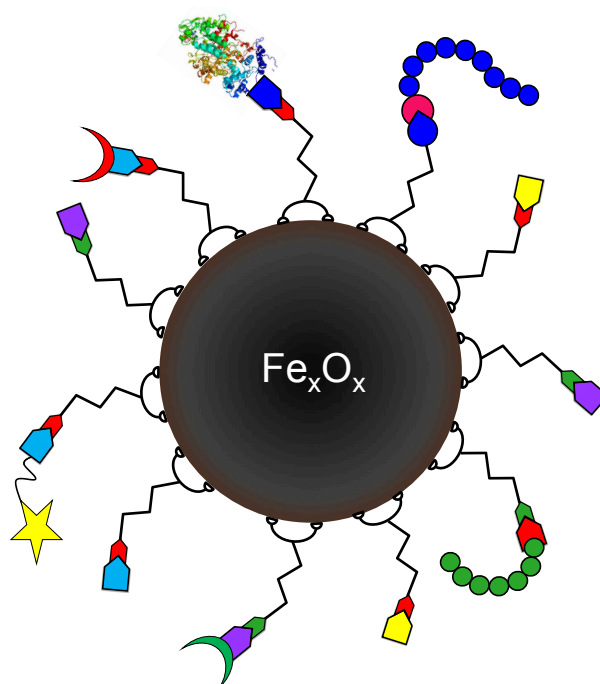


Figura 3.9: Representación esquemática de NPs de óxidos magnéticos de hierro ligadas o funcionalizadas con diferentes moléculas para el uso en aplicaciones diversas.

4

Técnicas de Caracterización

4.0.4. Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica envuelve emisión y absorción resonante de rayos gamma (γ) de algunos núcleos de la tabla periódica. Este fenómeno fue observado por primera vez por Rudolf Ludwig Mössbauer, en 1957, utilizando núcleos de ^{191}Ir [111, 112].

La espectroscopia Mössbauer del isótopo de ^{57}Fe es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales. En una muestra típica de hierro natural solo el 2,2 % de la muestra contiene isótopos de ^{57}Fe . La fuente radioactiva de hierro¹ utilizada en la espectroscopia Mössbauer es la de ^{57}Co , estos emiten fotones característicos con energía de 14.4 keV. Estos fotones son los que sufren absorción resonante en los núcleos de los isótopos de ^{57}Fe de la muestra.

La estructura electrónica y magnética de ^{57}Fe contenida en la muestra es relativamente diferente a la del ^{57}Fe de la fuente. Estas pequeñas diferencias en el entorno del ^{57}Fe afectan los niveles nucleares del mismo. Por tanto, la radiación de 14.4 keV, característica de la fuente, en principio, no será absorbida por los núcleos de ^{57}Fe de la muestra, en el que fue modificada su entorno y

¹Es la fuente comercial mas usada, $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, esto es isótopos de ^{57}Co embutidos en una matriz de Rhodio

de esta manera las energías de transición correspondientes del estado excitado al fundamental. Además de esto, cuando la radiación característica es emitida de la fuente, considerando una corrección relativística, este tendrá una pequeño corrimiento en relación a su valor original de 14.4 keV. Para corregir esta variación en la energía, se realiza un movimiento longitudinal, en dirección de la muestra, con velocidades entre V y $-V$ continuamente². Esta variación de ΔV incrementará o disminuirá un δE sobre el valor de la energía característica de 14,4 keV de la fuente, teniendo finalmente un valor de $14,4 \pm \delta E$ keV para la energía del fotón emitida por la fuente. De esta manera se posibilita la absorción resonante de los núcleos de ^{57}Fe de la muestra y de ese modo se obtiene todos los picos correspondientes a las absorciones, para muestras magnéticas que contiene ^{57}Fe , p. ej. el caso de magnetita son 6 picos, los cuales son caracterizados por los parámetros hiperfinos: δ_{IS} , ΔE_Q e B_{hf} . Ver más detalles en el apéndice A.3.

Bajo este mecanismo de absorción resonante, el núcleo de ^{57}Fe permanece en el estado excitado un tiempo aproximado de 10^{-7} s. Después de este período el núcleo vuelve a su estado fundamental emitiendo de esta forma la misma radiación que absorbió.

Interacciones Hiperfinas en Espectroscopia Mössbauer

La visión clásica de la interacción del electron de un átomo con su propio núcleo es muy diferente a la visión cuántica, también llamado de interacción hiperfina. En la Fig. 4.1 podemos ver de manera esquemática estas diferencias.

Las interacciones hiperfinas visto por espectroscopia Mössbauer son causadas por la interacción entre los electrons circundantes y los núcleos del isótopo Mössbauer. Además de los mecanismos clásicos de interacción, como descrito en el caso de interacciones magnéticas por campos dipolares proveniente de los spins electrónicos y momentos orbitales. La mecánica cuántica muestra

²/Los valores típicos utilizados en la espectroscopia Mössbauer son entre 1 y 15 mm/s. Por ejemplo el espectro de Fe masivo, que tiene 6 picos de resonancia, puede ser obtenida abajo de 8,5 mm/s. El Fe en la estructura de la hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) requiere de ≈ 12 mm/s para obtener los 6 picos.

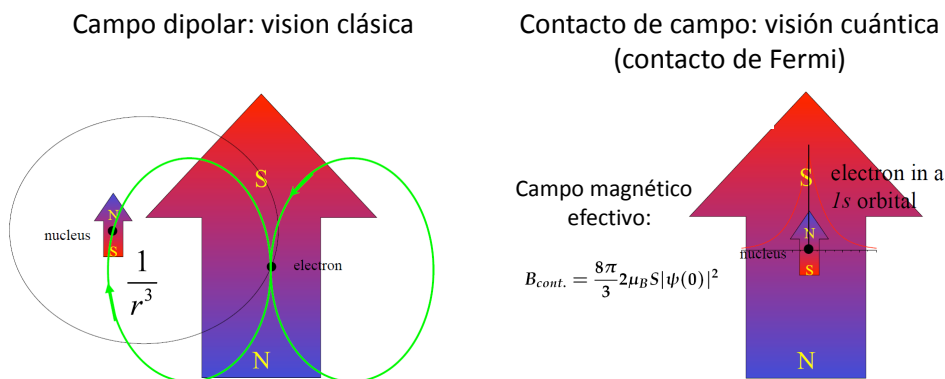


Figura 4.1: Esquema de la visión clásica y cuántica de la interacción del electron s de un átomo y su núcleo.

que existe una probabilidad finita de la presencia de electrons s en el interior do núcleo el cual es llamado de contacto de Fermi. Esta interacción de contacto de Fermi es un reflejo del desequilibrio de las densidades electrónicas de los spin-up y spin-down y está, por tanto, relacionada también con los momentos de spin de los electrones de las capas externas, entre otros efectos como la valencia del átomo. Para elementos $3d$ la contribución de contacto de Fermi en el campo hiperfino magnético del núcleo es generalmente dominante.

Cambios en la simetría cristalina de un compuesto, esto es cambios en la configuración electrónica local, causan un gradiente de campo eléctrico en el átomo, el cual a su vez interacciona con el momento cuadrupolar nuclear causando un desdoblamiento cuadrupolar nuclear, esto es un desdoblamiento del nivel energético excitado.

La variación en la densidad de carga electrónica en el núcleo (una vez mas por electrons s) dan origen a otro parámetro hiperfino llamado de corrimiento isomérico (δ_{IS}), este parámetro brinda informaciones sobre el estado de carga del Fe , las condiciones locales de ligación, estado de valencia, etc.

Campo hiperfino en pequeñas partículas

En pequeñas partículas la energía magnética puede ser expresado como una función de la dirección de los cosenos u_x, u_y, u_z del vector magnetización:

$$E = E(u_x, u_y, u_z) \quad (4.1)$$

Abajo de la temperatura de bloqueo superparamagnética el vector magnetización permanece en una de las direcciones de fácil magnetización (definido por la dirección z), con una probabilidad finita que forme un pequeño ángulo con la dirección de fácil magnetización. El tiempo de correlación de las fluctuaciones del vector magnetización en torno de la dirección de fácil magnetización es pequeño comparado con el tiempo de escala de la espectroscopia Mössbauer y el desdoblamiento magnético observado en el espectro es proporcional al valor medio del campo hiperfino.

$$B_{obs} = B_{sat} \langle u_z \rangle \quad (4.2)$$

donde $u_z = (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2}$. Se debe enfatizar que el campo hiperfino de saturación B_{sat} en micro y nanocristales es en general diferente de lo observado en cristales masivos (*bulk*), para la misma temperatura. Realizando los cálculos respectivos y considerando que la anisotropía está dado por $E(\theta) = \mathcal{K}V \sin^2 \theta$, encontramos que $\mathcal{K} = 2\mathcal{K}_u$, así tenemos que el B_{hf} , considerando una anisotropía efectiva uniaxial, es:

$$B_{obs} = B_{sat} \left(1 - \frac{k_B T}{\mathcal{K}_u V} \right) = B_{hf}(T) \quad (4.3)$$

En la Fig. 4.2 podemos ver un ejemplo de la aplicación de la Eq. 4.3.

Campo hiperfino sobre campo externo

En presencia de un campo externo el núcleo de *Fe* siente un campo, B_{obs} , que es resultante de la suma del campo hiperfino y el campo externo aplicado (B_{ext}). Así, dos orientaciones del campo hiperfino, relativas al campo externo, son posibles B_{hf} y $-B_{hf}$:

En este análisis vamos considerar $B_{hf} < 0$ correspondiendo a la contribución de contacto de Fermi que es proporcional a la densidad local de spins en el núcleo. Si estudiamos, por ejemplo, el campo hiperfino (B_{HF}) de metales

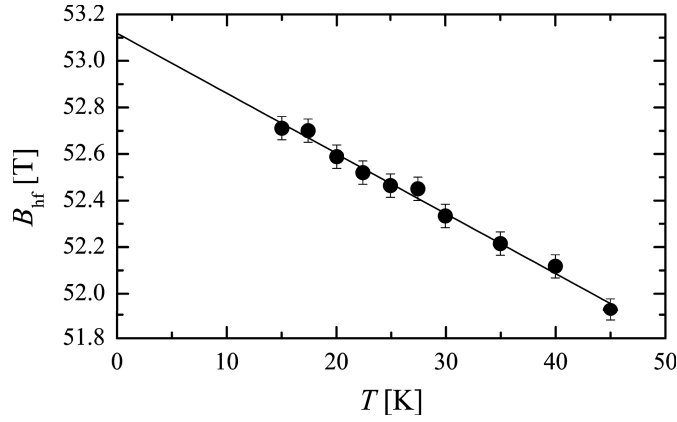
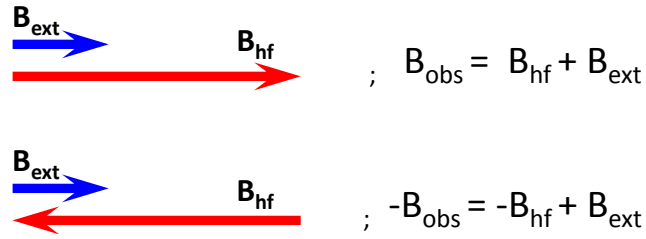


Figura 4.2: Campo medio hiperfino para nanopartículas de hematita de 20 nm como función de la temperatura. El ajuste fue realizado de acuerdo con la ecuación 4.3. La Fig. fue extraída de [113].



3d, cuando $\mu_{Fe} \neq 0$, también tiende a cero, esto significa que el B_{HF} es proporcional a la magnetización en el sitio del Fe. Las contribuciones orbitales de impurezas 3d al campo hiperfino del Fe, en matrices metálicas pueden ser consideradas nulas. Una evidencia de esto es el estudio de la susceptibilidad local en el sistema Ag : Fe (≈ 10 ppm de Fe) realizado por Steiner *et al.*[114], donde las contribuciones orbitales encontradas es menor que el error experimental. Por tanto, el campo hiperfino será determinado por la relación:

$$B_{\text{hf}} = B_{\text{ext}} + B_{\text{obs}} \quad (4.4)$$

Si las partículas tienen un ordenamiento ferromagnético o ferrimagnético se espera una polarización de los momentos magnéticos en la dirección del campo externo y así tenemos que las transiciones: $\langle I_e = 3/4; I_e^z = \pm 1/4 | \rightarrow \langle I_g = 1/2; I_g^z = \pm 1/2 |$, correspondientes a $\Delta I^z = 0$ tendrán intensidad nula. Esto es visto en los espectros Mössbauer con una ausencia de las líneas de

absorción 2 e 5 (Ver Fig. 4.3c).

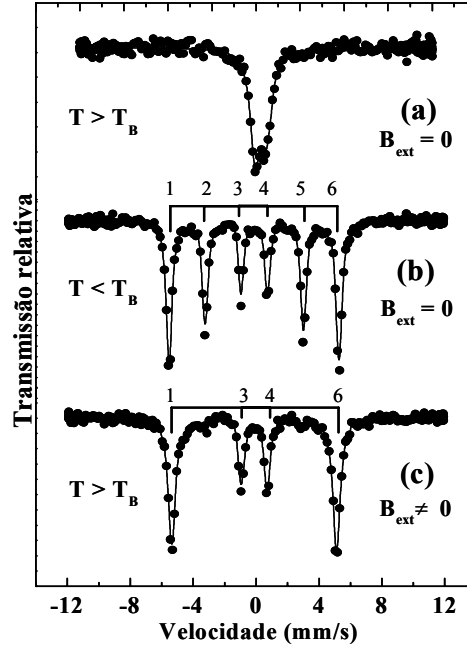


Figura 4.3: Espectros Mössbauer para pequeñas partículas (a) para $T > T_B$, con un comportamiento paramagnético. (b) para $T < T_B$ con un ordenamiento magnético. (c) $T > T_B$ y un campo magnético externo, mostrando la ausencia de las líneas 2 y 5 correspondientes a una transición $|\Delta I^z| = 0$. Fig. extraída de [143].

En la figura 4.3 son presentados los espectros Mössbauer para $T > T_B$ y $T < T_B$ sin campo magnético externo mostrando el comportamiento paramagnético y ordenamiento espontáneo de las partículas, respectivamente (Figs. 4.3a y b). En la misma figura, 4.3c se presenta el mismo espectro Mössbauer (a) para $T > T_B$ en presencia de un campo externo, mostrando la ausencia de las líneas 2 y 5, indicando una polarización de los momentos magnéticos en la dirección del campo externo.

De $B_{hf}(B_{ext}, T)$ es posible derivar o desarrollo de momentos magnéticos como función de la temperatura y campo aplicado. En el régimen superparamagnético esto puede ser descrito generalmente por las funciones Langevin o Brillouin, ver mas detalles en el apéndice A.3.5.

Instrumentación en espectroscopia Mössbauer

Un sistema de espectroscopia Mössbauer está formado por dos grupos principales: la unidad de control da velocidad de la fuente e la unidad de adquisición de datos. Los elementos principales son el *transductor* la fuente, la muestra (absorvedor) y el detector, estos últimos respectivamente alineados (ver Fig. 4.4). El *transductor* es la unidad que provee el o movimiento oscilatorio a la fuente. El movimiento de la fuente relativo al absorvedor, que modula la radiación de la fuente (efecto Doppler), permite compensar los corrimientos de los niveles de energía en los núcleos atómicos del absorvedor, inducidos por las interacciones hiperfinas. El transductor esta compuesto por la bobina motora (BM) y por la bobina sensora (BS). La primera está alimentada por una tensión senoidal a través de la unidad de *driving* que por su vez, está conectada al generador de funciones del MB-MCA 3/1. La BM es responsable por el movimiento del eje del transductor sobre el cual están montadas la fuente y la BS. Las dos bobinas se encuentran dentro de un campo magnético permanente. en estas condiciones, la BS detecta la corriente inducida en la BM en movimiento. La corriente inducida es proporcional a la velocidad real de la fuente. Las dos señales (la señal senoidal y la señal de la corriente) son comparados, generando un "señal error" que es minimizado por la unidad de *driving* permitiendo de este modo el control de la velocidad de la fuente.

La detección de los rayos gamma (γ) resonante de 14.4 keV del ^{57}Fe , que atraviesa la muestra, y hecha a través de un detector de gas proporcional (con mezcla de Kr/CO_2) y la señal correspondiente es pre-amplificado y amplificado antes de pasar a los monocanales³ y finalmente al analizador multicanal. Normalmente es usada solo un monocanal, em situaciones específicas es usado un segundo monocanal para el pico de escape. El MB-MCA 3/1 recibe los pulsos provenientes de los dos analizadores monocanales, que, a través de un sistema de ventanas, seleccionan los pulsos correspondientes la radiación γ de 14.4 keV y a su pico de escape formado en la mezcla de gas dentro do detector.

³sistema que digitaliza las señales analógicos

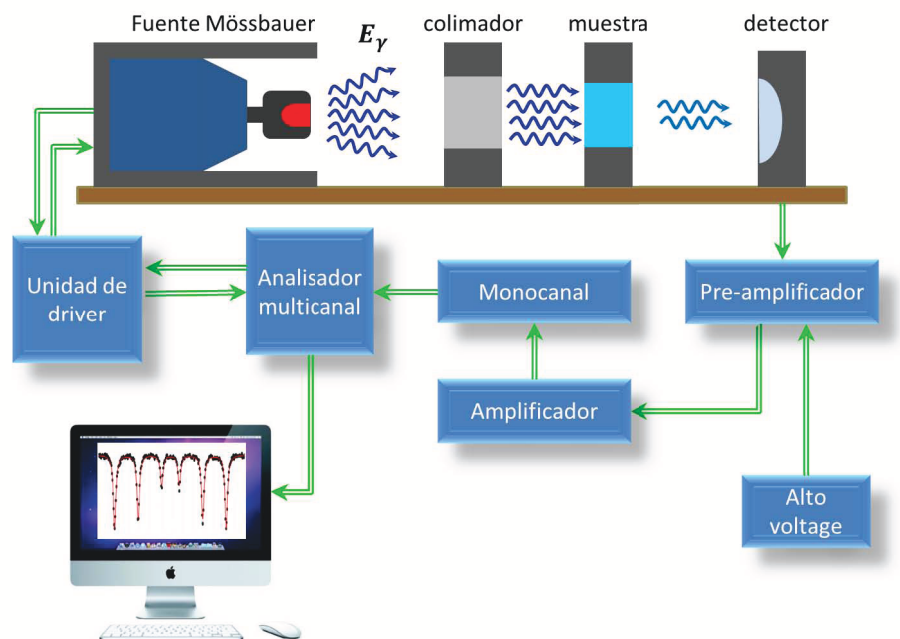


Figura 4.4: Esquema típico del sistema de detección en espectroscopia Mössbauer.

Estos pulsos son almacenados por el analizador multicanal de 1024 canales⁴. El generador de funciones provee un pulso cada vez que un ciclo de la señal es iniciada, de modo que este pulso abre el avance de los canales para que la velocidad máxima negativa (o positiva) coincida con el canal zero. Además de esto, la frecuencia de barradura de los canales coincide con la frecuencia del transductor de forma que cada canal corresponde a una determinada velocidad del transductor. Finalmente, después que el último canal es llamado o activado, el analizador multicanal emite nuevamente un pulso que detiene el avance de los canales, volviendo a repetir la secuencia. Los pulsos que llegan de los analizadores en un determinado canal son sumados estadísticamente con los pulsos anteriores.

El programa que usamos para el ajuste de los espectros Mössbauer de ^{57}Fe fue el Normos/site (escrito por R. A. Brand), que es para ajustar espectros compuestos de un cierto número discreto de sub-espectros, y el Normos/dist, que

⁴Algunos modelos de MCA permiten escoger el número de canales entre 256 y 4096 (múltiplos de 256).

es para el caso de una distribución de desdoblamiento magnético hiperfino (se rá usada para los espectros con contribución superparamagnetica) o cuadrupolar eléctrico. Los dos programas usan mínimos cuadrados con el método de Levenberg-Marquardt para el ajuste de los espectros.

4.0.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Un cristal perfecto es un arreglo periódico de una unidad básica llamada celda unitaria, el cual se repite periódicamente en todas las direcciones en el espacio hasta el infinito. Si embargo, un cristal real no es perfecto debido a su tamaño limitado y los defectos que se generan durante la síntesis natural o en el laboratorio, en algunos casos muy especiales se logra sintetizar los llamados monocristales los cuales tienen una mínima cantidad de defectos. Entonces, las informaciones de aquel desvío de la cristalinidad perfecta estarán contenidas en los picos de difracción. A partir de una correcta interpretación de los picos de difracción obtenemos informaciones de la estructura cristalina del material, número de fases, tamaño de grano, etc. Este análisis es hecho con los diversos métodos de ajuste y entre ellos se destaca el método Rietveld, ampliamente conocido en el análisis estructural.

Formula de Scherrer: del ancho de línea de los picos podemos obtener informaciones del tamaño medio de los granos del material haciendo uso de la fórmula de Scherrer [115]:

$$d = \frac{K\lambda}{\Gamma \cos \theta} \quad (4.5)$$

donde K es la constante de Scherrer, valor arbitrario entre 0.87-1.0, generalmente se asume el valor de $K = 1$; λ es la longitud de onda característica de la radiación X utilizada, Γ es el ancho de línea del pico localizado en 2θ (valor en radianes).

Este análisis es válida si los granos son menores a 200 nm, en media. en la realidad, los tamaño medios de los cristalitos (granos), obtenidos a partir de la fórmula de Scherrer, miden el dominio de coherencia de la difracción. Eso quiere decir que la longitud del ancho de línea está directamente asociado a la

grandeza de las variaciones de los parámetros de red en relación al cristal perfecto. Estas variaciones están asociadas al efecto de la superficie de los granos; la tensión superficial de los granos modifica significativamente o parámetro de red en esas regiones. A medida que el tamaño de los granos son reducidos la mayoría de los átomos estarán localizados en la superficie del mismo, generando, de ese modo, picos mas alargados. Así, en las regiones inter-granulares habrá una grande desorden estructural. En la Fig. 4.5 se presenta un difractograma de un filme fino de nanopartículas de Ag y Ag masiva (*bulk*). En el vemos que ambos difractogramas claramente corresponden a las reflexiones 111 y 200 respectivamente, característicos de la Ag, con diferencias solamente en el ancho de línea y las intensidades relativas (efectos de textura).

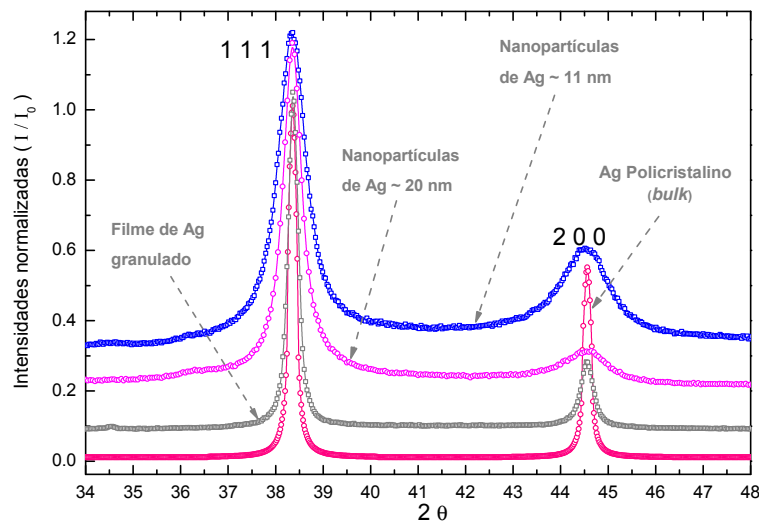


Figura 4.5: Difractogramas correspondientes a las reflexiones 111 e 200, de un filme fino de nanopartículas de Ag (\circ , \square), con $d \approx 20\text{nm}$ y 11nm respectivamente, Ag policristalino *bulk* (\circ) y un filme fino granulado de Ag crecido sobre *kapton* (\square). Figura extraída y adaptada de [116].

4.0.6. Técnicas de Magnetometría

Las técnicas utilizadas para la medición de las propiedades magnéticas de materiales pueden ser divididas en dos [117, 118]:

a) La medición de la fuerza experimentada por una muestra inmersa en un campo magnético no uniforme. En este caso se usa la Balanza de Faraday o

el Magnetómetro de Gradiente de Campo Alternado (AFGM por sus siglas en inglés).

b) Medición de la inducción magnética debido al movimiento relativo entre un arreglo de bobinas detectoras y una muestra, por ejemplo el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM por sus siglas en inglés), el Magnetómetro de Bobinas Vibrantes [119] (MBV), y el *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) [120]. También se pueden obtener curvas de histéresis utilizando implementos ópticos con el Magnetómetro de Efecto Kerr.

4.0.7. Magnetometría DC

El VSM pertenece al segundo grupo; una muestra magnética oscila (generalmente en la dirección z) en la cercanía de una configuración de bobinas detectoras. Esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo a la ley de inducción magnética de Faraday, se inducirá un voltaje en las bobinas proporcional a la magnetización de la muestra. La magnetización de la muestra puede ser variada utilizando un campo magnético externo H generado por un electroimán para la obtención de la curva de histéresis de la muestra. En la Fig. 4.6 se muestra un esquema simple de la ubicación de la muestra y de las bobinas en el VSM.

Voltaje inducido: Función de Sensibilidad

El voltaje inducido en las bobinas del VSM sera estudiado utilizando el Principio de Reciprocidad en electromagnetismo [121, 122]. Este principio enuncia que: El flujo magnético Φ producido por un momento magnético μ en una bobina de geometría arbitraria es equivalente al campo magnético B producido por la misma bobina en la que circula una corriente I .

En otras palabras, si consideramos a la muestra como un dipolo puntual representado por una espira pequeña, entonces podemos medir el flujo sobre esa espira en el caso que sean las bobinas detectoras las que generen el campo. Esto puede efectuarse considerando que "el flujo mutuo entre dos bobinas es

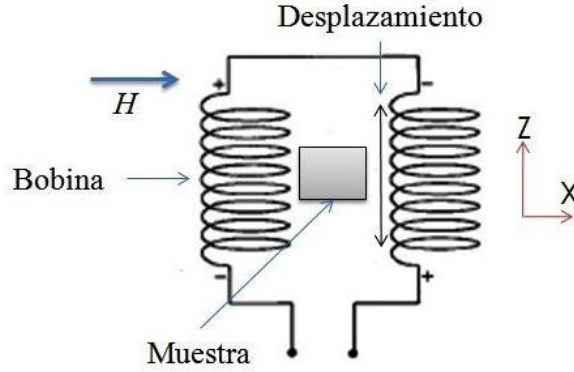


Figura 4.6: Dirección de desplazamiento de la muestra y ubicación de las bobinas en el Magnetómetro de Muestra Vibrante.

independiente de cual lleve la corriente". Entonces, utilizando la ley de Biot-Savart, para una dirección arbitraria de $\vec{\mu}$, tenemos que:

$$\vec{B} \cdot \vec{\mu} = \Phi I \quad (4.6)$$

Si la muestra oscila con una velocidad $\vec{v}(t)$, el voltaje inducido en la bobina es:

$$V(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dr} \frac{dr}{dt} = \nabla \left(\frac{\vec{B}(\vec{r})}{I} \cdot \vec{\mu} \right) \cdot \vec{v}(t) = \mu G(\vec{r}) v(t) \quad (4.7)$$

De la ecuación 4.7 se observa que el voltaje inducido en las bobinas es proporcional al momento magnético de la muestra y a la velocidad del movimiento. El voltaje también es proporcional a $G(\vec{r})$. La función escalar $G(\vec{r}) = \frac{d}{dz} \left(\frac{B_{\mu}(\vec{r})}{I} \right)$ es llamada la "Función de Sensibilidad". En términos generales, la función de sensibilidad $G(\vec{r})$ indica la habilidad de una muestra magnética de producir un voltaje inducido en una bobina [123]. En el caso de realizar una oscilación en una dirección cualquiera, la función de sensibilidad sería un tensor simétrico de 3×3 [124].

Asumiendo que la muestra magnética oscila en la dirección del eje z con una amplitud A y una frecuencia de oscilación ω , el voltaje inducido en las bobinas, esta dado por

$$V(t) = \mu G(\vec{r}) v(t) = \mu G(\vec{r}) A \omega \cos(\omega t) = K_{\mu} G(\vec{r}) \quad (4.8)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad igual $A\omega \cos(\omega t)$. La ecuación 4.8 es válida únicamente para una aproximación dipolar o cuando las dimensiones de las bobinas son mayores a las dimensiones de la muestra. Esta aproximación también es válida para pequeñas oscilaciones de la muestra.

Magnetometría AC

En las medidas magnéticas AC, un pequeño dispositivo de campo magnético AC es sobrepuesto al campo DC, causando un momento dependiente del tiempo en la muestra. El campo del momento dependiente del tiempo induce una corriente en las bobinas sensoras, permitiendo la medición sin movimiento de la muestra. El circuito de detección está configurado para detectar apenas en una estrecha faja de frecuencias, normalmente en la frecuencia fundamental (aquella de la unidad del campo AC). con la finalidad de entender lo que es medido en magnetometría AC, en primer lugar vamos considerar frecuencias muy bajas, donde la medición es mas parecido a la magnetometría DC. En este caso, el momento magnético de la muestra sigue la curva $M(H)$, que sería medida en un experimento DC. Cuando el campo AC es pequeño, el momento AC inducida es

$$M_{AC} = \left(\frac{dM}{dH} \right) \cdot H_{AC} \sin(\omega t) \quad (4.9)$$

donde H_{AC} es la amplitud del campo unidad, ω es la frecuencia, así tenemos que:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (4.10)$$

donde χ es la inclinación de la curva $M(H)$, llamado de susceptibilidad. La susceptibilidad es la cantidad de interés en magnetometría AC.

Como el campo magnético aplicado DC es alterado, las diferentes partes da curva $M(H)$ son accedidas, dando una susceptibilidad diferente. Una de las ventajas de las medidas AC es porque ella es muy sensible a pequeñas mudanzas en $M(H)$. Eso porque la medida AC es sensible a la inclinación de

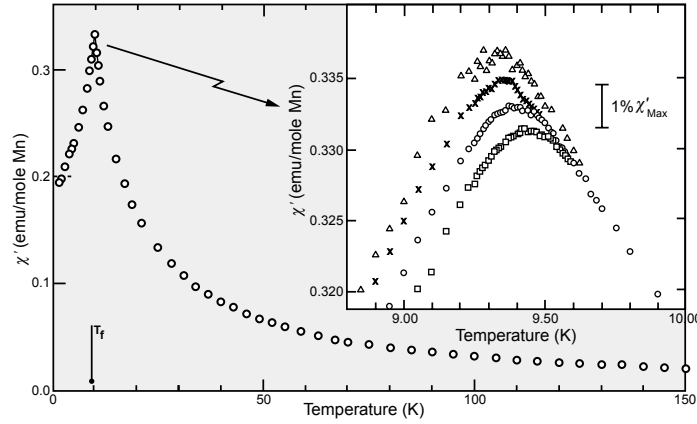


Figura 4.7: Susceptibilidad AC de CuMn (1% de Mn), mostrando la temperatura de congelamiento T_f , en la cúspide de la curva. La figura pequeña muestra la dependencia de las cúspides con la frecuencia, se presentan para 2.6 Hz (triángulos) y 1.33 kHz (cuadrados). Figura extraída de [125].

la $M(H)$ y no al valor absoluto, pequeñas mudanzas magnéticas pueden ser detectadas aún cuando el momento absoluto es grande.

En mas altas frecuencias de los considerados anteriormente, el momento AC de la muestra no sigue a lo largo de la curva de magnetización DC debido a efectos dinámicos en la muestra. Por esta razón, la susceptibilidad AC es muchas veces conocida como la susceptibilidad dinámica. En el caso de altas frecuencias, la magnetización de la muestra puede quedar para atrás, en relación al campo unidad, un efecto que es detectado por el circuito del magnetómetro. Así, las medidas de susceptibilidad magnética AC generan dos grandezas: la magnitud de la susceptibilidad, χ , y el cambio de fase, φ (en relación a la señal de unidad). Alternativamente, se puede pensar en la susceptibilidad como si el tuviera una componente en fase, fase real (componente χ'), y otra fuera de fase, fase imaginaria, o componente χ'' . Las dos representaciones están relacionados por

$$\begin{array}{cc} \chi' & \chi \cos \varphi \\ \chi'' & \chi \sin \varphi \end{array} \Longleftrightarrow \begin{array}{cc} \chi & \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \\ \varphi & \arctan(\chi''/\chi') \end{array} \quad (4.11)$$

en el límite de bajas frecuencias, donde la medida AC es mas semejante a una medida DC, el componente real χ' es apenas la inclinación de la curva $M(H)$ discutido antes. El componente imaginario, χ'' , indica procesos disipati-

vos en la muestra. En muestras conductoras, la disipación es debido a corrientes parásitas. En los sistemas vidros spin el efecto de relajamiento e irreversibilidad da origen a un χ'' diferente de zero. En ferromagnetos, una susceptibilidad imaginaria diferente de zero puede indicar movimiento irreversibles da pared de dominio o de absorción debido a un momento permanente. Además de eso, ambos χ' y χ'' son muy sensibles a mudanzas de fase termodinámica, e son frecuentemente usados para determinar las temperaturas de transición, o parámetros de orden magnética. Así la magnetometría AC permite sondear todos esos fenómenos. Medidas típicas para acceder a esas informaciones son χ versus temperatura (T), χ vs frecuencia de la unidad, χ vs inclinación de campo DC, χ vs amplitud de campo AC, y medidas armónicas. Ver un ejemplo de un sistema que presenta fase vidrio de spin en la Fig. 4.7.

4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA)

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a una determinada temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

Entre las diversas aplicaciones de TG tenemos: Estudio de descomposición y estabilidad térmica. Estudios composicionales. Determinación de purezas. Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo. Estudios de gasificación de muestras carbonosas. Estudios cinéticos.

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa

y obtener información del calor involucrado en el proceso.

Un termobalanza se utiliza para medir la variación de la masa de una muestra como una función de la temperatura o el tiempo, en un entorno definido y controlado con respecto a la velocidad de calentamiento, atmósfera de gas, tasa de flujo, de tipo crisol, etc.

La figura 4.8 muestra la curva de DSC (color rojo), junto con el TG y las curvas de DTA (análisis TG / DTA se realizó en un dispositivo de Exstar TG / DTA 6200; de color gris) la caracterización de una descomposición térmica del $[Pt(ox)(L)_2]4H_2O$, donde $[ox = \text{oxalato de dianión y } L = 2\text{Cloro-N6-(2,4-dimetoxi-bencil)9-isopropyl-adenine}]$.

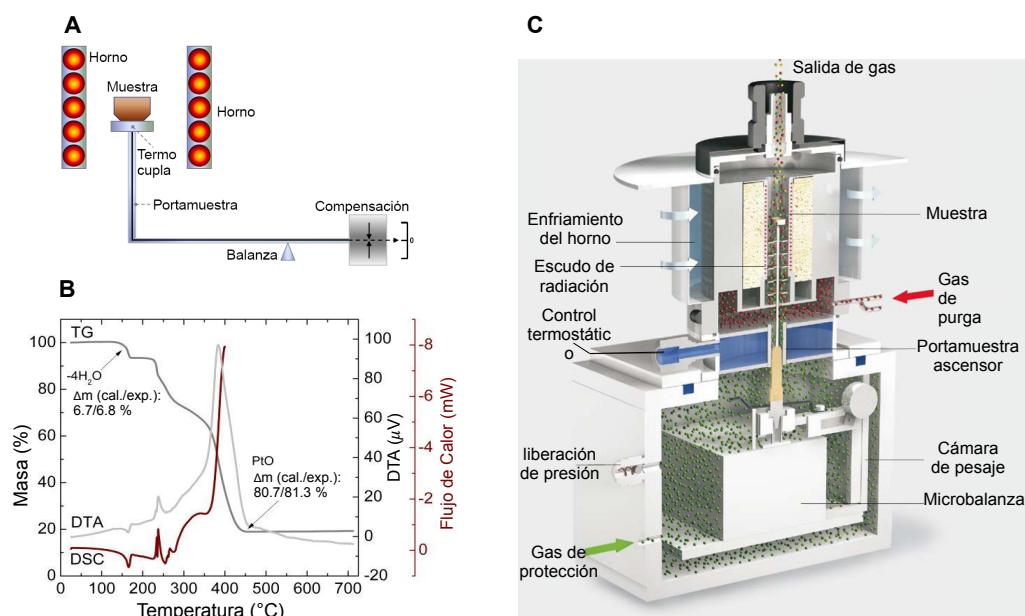


Figura 4.8: (A) Esquema del principio de medida de la termogravimetría. (B) Curva típica de TGA, DTA y DSC del complejo $[Pt(ox)(L)_2]4H_2O$, donde $ox = \text{oxalato de dianión y } L = 2\text{Cloro-N6-(2,4-dimetoxi-bencil)9-isopropyl-adenine}$. (C) Dibujo esquemático de la parte interna y ruta de gas de un equipo típico de termogravimetría, modelo TG 209 F3 Tarsus®

Un diferente sensibilidad de los métodos de DSC y DTA para el estudio de los procesos en curso dentro de las muestras estudiadas (calentamiento lineal, atmósfera de aire) se puede ver claramente tanto de DSC y las curvas de DTA.

4.1.1. Información que puede proporcionar el uso de la técnica TG

- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos.
- Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos
- Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, e.g. la estequiometría de deshidratación de un hidrato. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.)

4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica espectroscópica cuantitativa que mide la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y electrónico de estado de los elementos que existen dentro de un material. Espectros XPS se obtienen por irradiación de un material con un haz de rayos X, mientras que la medición simultánea de la energía cinética y el número de electrones que escapan de camadas superficiales del material (ver Fig. 4.9). Por lo tanto, es analizado la camada entre 1 a 10 nm de profundidad del material. la técnica XPS requiere condiciones de ultra alto vacío (UHV). XPS es una técnica de análisis químico de superficie que se puede utilizar para analizar la química de la superficie de un material en su estado "tal como se

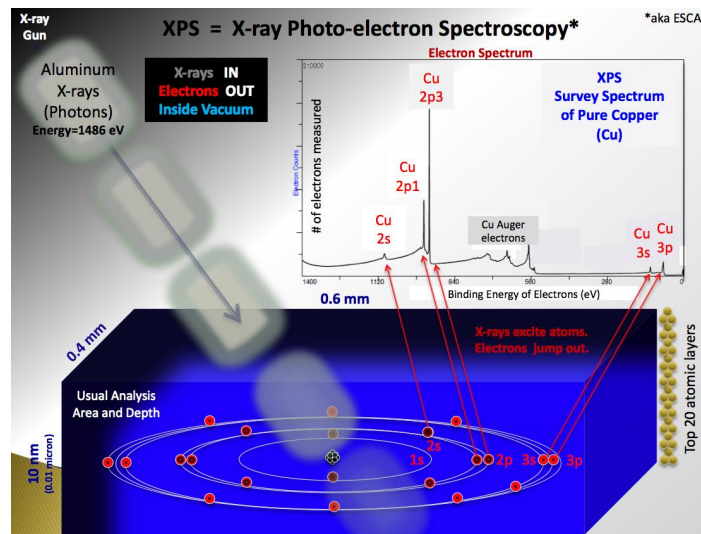


Figura 4.9: Figura esquemática sobre el principio de la técnica XPS.

recibió”, o después de un tratamiento, por ejemplo: fractura, corte o raspado en el aire o en UHV. Se usa un haz de iones (o *sputtering*) para limpiar algún tipo de contaminación de la superficie (generalmente orgánica). También se puede realizar medidas *in-situ*, con exposición al calor, para estudiar los cambios debidos al calentamiento del material, la exposición a gases o soluciones de reactivos, exposición al implante de haz de iones, la exposición a la luz ultravioleta, etc.

4.2.1. Descripción de la técnica

- La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día
- La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.
- La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones.

- El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.
- La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie: - Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1 %. - Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$). - Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc. - Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$. - Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización. 2 - Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros. - Variaciones laterales en la composición de la superficie. - Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

4.2.2. Interacción de la radiación X sobre la materia

- Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión.
- Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: i) que pueda atravesarlo sin interacción alguna ii) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía. iii) que el fotón interaccione con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.
- El segundo proceso es conocido como Compton scattering y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS.

- Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo.
- Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación).
- Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.
- El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE \quad (4.12)$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

- Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace.
- Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrón-

nica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible.

- La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos
- Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.
- Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

4.2.3. Energía de enlace y ajuste químico

- La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre el electrón $n - 1$ del estado final y el electrón n del estado inicial de energía:

$$E_B = E_F(n - 1) - E_i(n)$$

- Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será la igual al valor negativo de la energía orbital, $-\varepsilon_k$, para el electrón fotoemitido:

$$E_B \approx -\varepsilon_k$$

- Pero durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer imperturbables, sino que pueden responder a la

creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado.

- La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica).
- De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k)$$

- El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión.
- El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento.
- Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_B .
- La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_B menor que el fotoelectrón emitido.
- Los electrones más internos y con E_B mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable.
- La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la E_B por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos.

- Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_B son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$). **Energía de enlace de referencia.** Dado que la E_B se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrometro XPS sea calibrado y referenciado.
- Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrometro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi (E_f), el nivel más alto de energía ocupado, de ambos al mismo nivel de energía.
- La suma de la energía cinética y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la función de trabajo del espectrómetro, Φ . La función de trabajo se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel al vacío (E_{vac}) en la forma:

$$\Phi = E_f - E_{vac}$$

- La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío. De este modo E_B queda:

$$E_B^f = h\nu - KE - \Phi_{sp} \quad (4.13)$$

- Se necesita medir la energía cinética y conocer la función de trabajo del espectrómetro, siendo E_B^f la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi.

- Para muestras conductoras se ajusta el espectrómetro mediante el empleo de Au estandar, conociendo que los valores de su energía de enlace son $E_f = 0,0 \text{ eV}$, $4f_{7/2} = 83,98 \text{ eV}$.
- Para conseguir una linearidad en la escala de la energía de enlace se ajusta la diferencia de energía entre líneas bastante separadas de una muestra, por ejemplo los picos $3s$ y $2p_{3/2}$ del Cu.
- La calibración se realiza por medidas reiteradas y al ultra alto vacío, que nos asegure que las superficies de las muestras no tienen contaminación alguna.

4.2.4. Características de los espectros

- Para realizar el análisis de un espectro de XPS se requiere conocer la características del mismo.
- En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV.
- En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas.
- Existe un aumento del ruido de fondo cuando se incrementa la energía de enlace. Esto es debido a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar.
- Sobre el ruido de fondo de este espectro se observan: picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger.

- Las emisiones Auger también se suelen encontrar tabuladas. Además se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X.
- Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos).
- Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones.
- Los registros XPS aportan gran información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. En estos últimos suelen aparecer más características sobresalientes en los espectros, como es la aparición de dobletes spin-orbital, desdoblamientos multipletes y pérdidas plasmón.
- Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He). Para estos cálculos se utiliza la ecuación:

$$I_{ij} = T(KE)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij} \int n_i(z)^{-z/\lambda(KE)\cos\theta} dz \quad (4.14)$$

Donde:

- I_{ij} es el área del pico j para el elemento i.

- K es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X , el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.
- $T(KE)$ es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, y la energía de analizador y eficiencia del detector.
- $L_{ij}(\gamma)$ representa el factor de asimetría angular para un orbital j de un elemento i . Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- σ_{ij} , es la sección transversal de fotoionización, e indica la probabilidad en que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital j de un elemento i .
- $n_i(z)$ indica la concentración de un elemento i a una distancia z por debajo de la superficie.
- $\lambda(KE)$ es la longitud promedia de camino libre inelástico.

θ es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.

- Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferentes profundidad de capas, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes. Estos requisitos los cumplen los polímeros politetrafluoretileno (PTFE) y polietilenglicol (PGE).

4.2.5. Instrumentación

- Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X , un analizador de energía del electrón y un sistema de datos.

- La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a: - Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa - Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad. - La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.
- Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-6} torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.
- La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.
- La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, y impedir que electrones de alta energía provoquen "golpes de calor" a la muestra y la degraden.
- El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.
- La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos

X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

4.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En el caso concreto de la absorción de radiación infrarroja, es posible adoptar un modelo clásico, visual e intuitivo, que matizado desde el punto de vista de la mecánica cuántica ilustra la aparición de los espectros en función de los movimientos vibratorios en la molécula.

Una simple molécula diatómica, como por ejemplo el monóxido de carbono ($\text{C}=\text{O}$), mantiene unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A una cierta distancia internuclear hay un balance entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que tienen lugar entre los electrones internos de los dos átomos. Esta distancia de equilibrio se puede modificar suministrando energía, y en este sentido podemos pensar en la molécula como dos masas conectadas por un resorte: un enlace químico actuaría como un muelle que conecta dos átomos con masas M_1 y M_2 . Las masas vibran con unas frecuencias características que dependen de ellas y de la fortaleza del muelle (k) según la expresión de la física clásica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ; \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (4.15)$$

Donde ν es la frecuencia natural de vibración de las masas; k es la constante de fuerza del muelle (enlace químico) que es una medida de su rigidez; y μ es la masa reducida. Las tendencias que marca esta expresión se observan experimentalmente y por tanto permiten su aplicación con cierto éxito:

- Cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
- Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores.

Los cambios en la frecuencia debidos a las masas se aprecian bien cuando el hidrógeno se sustituye por deuterio. Así, es frecuente conseguir asignaciones de las vibraciones de diferentes partes de una molécula observando los cambios de los espectros vibracionales al realizar sustituciones isotópicas. A pesar del éxito de esta analogía, encontramos limitaciones en algunos aspectos, sobre todo en los extremos de la vibración donde esta expresión debería contemplar por un lado la repulsión inter-electrónica y por otro la posible disociación de la molécula. Además, a escala atómica la teoría cuántica requiere que sólo sean posibles ciertos niveles de energía, en otras palabras, el "muelle molecular" sólo podría ser estirado en porciones de magnitud determinada. Así, una vez realizada esta transición entre la mecánica clásica y la cuántica, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico de masa μ muestran que las energías permitidas son:

$$E = h\nu(n + 1/2) \quad ; \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

Hay dos aspectos interesantes de los niveles de energía en un oscilador armónico que conviene resaltar: el estado energético más bajo no tiene energía vibracional cero sino $E = 1/2h\nu$, mientras que la separación entre dos niveles contiguos cualesquiera es de $h\nu$. En ambos casos estas cantidades son mayores si el enlace es rígido y las masas de los átomos implicados en la vibración son pequeñas. Por último, comentar que considerando un oscilador no-armónico como modelo se afinan los resultados, sobre todo en los comportamientos extremos. Las principales diferencias son que la separación entre niveles se hace más pequeña conforme aumenta el número cuántico y que la regla de selección es ahora $\Delta\nu = \pm 1, 2, 3 \dots$. Esto implica que además de la transición fundamental son posibles otras a niveles más altos, aunque con probabilidad menor y decreciente. Son los ya mencionados sobretonos que aparecerán a valores de frecuencia múltiplos de la vibración fundamental

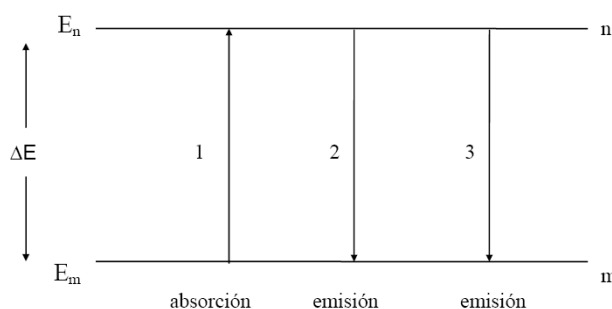


Figura 4.10: Absorción y emisión entre dos estados m y n .

4.3.1. Absorción y emisión de radiación

En la Fig. 4.10 se encuentran representados dos estados estacionarios m y n de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales. A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia ν correspondiente a la energía ΔE , en donde

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (4.16)$$

Estos procesos son:

Absorción: La molécula M absorbe un cuanto de luz y es excitada del estado $m \rightarrow n$.

$$E_m + h\nu \rightarrow E_n$$

Emisión espontánea: La molécula en el estado n emite espontáneamente un cuanto de radiación

$$E_n \rightarrow E_m + h\nu$$

Emisión inducida: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia ν para inducir un cambio del estado n al m .

$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu$$

Si esta molécula, estando en su estado m , se irradia con una fuente que emita un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía ΔE . el espectro así obtenido mostrará una banda de absorción en la frecuencia ν

4.3.2. El espectro infrarrojo

La porción infrarroja (IR) del espectro electromagnético generalmente se divide en tres regiones; infrarrojo cercana, medio y lejano, llamado así por su relación con el espectro visible. Cuanto mayor sea la energía del IR se denomina cercano, aproximadamente $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($0.8\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$ de longitud de onda) este banda de radiación puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. El infrarrojo medio, aproximadamente $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) puede ser utilizado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura de rotación-vibración asociada. El infrarrojo lejano, de aproximadamente $400\text{ a }10\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$), situada adyacente a la región de las microondas, tiene bajo consumo de energía y puede ser utilizado para la espectroscopia de rotación. Los nombres y las clasificaciones de estas sub-regiones son convenciones.

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (4.17)$$

en donde μ es el momento dipolar molecular y q representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal. Si la condición de la ecuación 4.17 se cumple (lo cual tiene que ver con la simetría de la molécula), entonces se dice que la vibración es permitida o

activa en el espectro infrarrojo; si esta ecuación no se cumple, se dice que la vibración es prohibida o inactiva.

Como ya se mencionó, si una molécula presenta un dipolo eléctrico permanece cuando sus núcleos se encuentran en la posición de equilibrio, entonces su momento variara periódicamente durante la vibración. Nótese que de acuerdo a las leyes clásicas, la molécula debería emitir radiación electromagnética. Si una molécula diatómica presenta un movimiento oscilatorio, de acuerdo con las leyes de selección de la mecánica cuántica

$$\Delta v = \pm 1 \quad (4.18)$$

Ya que los niveles de energía son equidistantes, sólo se observará una línea en el espectro infrarrojo. Si el potencial de la molécula no corresponde exactamente al de un oscilador armónico, entonces pueden presentarse transiciones con $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$, etc. Estas transiciones, las cuales son generalmente muy débiles, son llamadas "sobreamónicos".

El ancho de los picos

Los picos que aparecen en un espectrograma jamás son infinitamente delgados, aún si pudiéramos disponer de un espectrómetro con una resolución perfecta. A continuación se considerarán tres factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos, así como a su forma.

Ensanchamiento natural

Si el estado n de la fig. 4.17 se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado m hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito, a primer orden, como:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n \quad (4.19)$$

en donde k es la constante de cambio a primer orden y

$$\frac{1}{k} = \tau$$

τ es el tiempo necesario para que N_n decaiga a $1/e$ de su valor inicial (τ es la vida media del estado n). El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau \Delta E \approx \hbar$$

relaciona la vida media del estado n con la energía. Esta ecuación muestra que el estado n tendría una energía exacta solo si τ fuera infinita, pero, ya que esto nunca sucede, los niveles de energía abarcan una banda, resultando en un ensanchamiento (del orden de \hbar/τ) del pico observado en el espectrograma.

4.3.3. El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se hará la descripción de estos últimos, ya que éste es el tipo de aparato del que dispone el Laboratorio. Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz⁵. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de

⁵En este caso, el divisor de haz consiste de una película muy delgada de germanio. Cabe señalar que el tipo de divisor utilizado depende de la región del infrarrojo que se quiera detectar, en el presente trabajo se trata del infrarrojo medio.

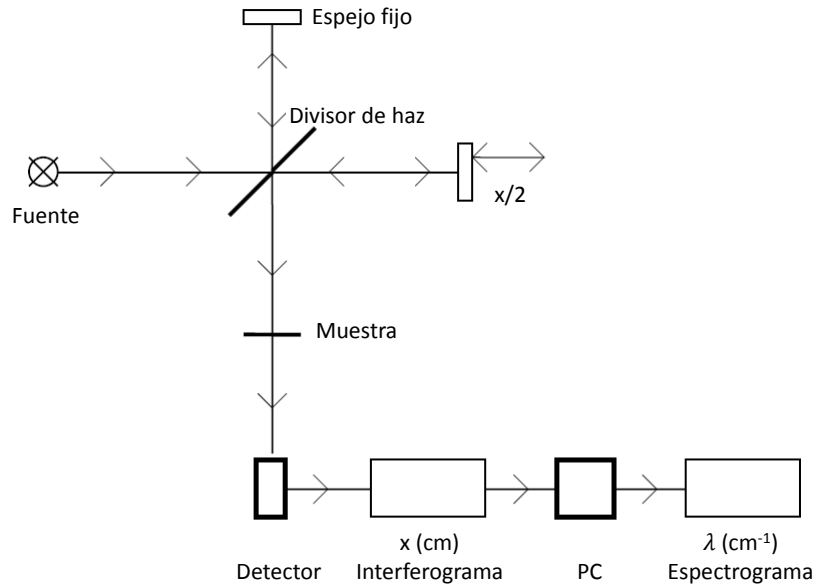


Figura 4.11: Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia $x/2$, entonces la intensidad registrada por el detector será

$$I(x) = I_0 \cos^2(\phi/2), \quad \text{donde} \quad \phi = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} x \nu \quad (4.20)$$

Si el espectro de la muestra está dado por la función $B(\nu)$, entonces

$$I(x) = \int_0^\infty B(\nu) \cos^2\left(\frac{\pi}{c} x \nu\right) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty B(\nu) \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{c} x \nu\right)\right] d\nu \quad (4.21)$$

La parte de esta expresión que depende de x es llamada interferograma,

$$J(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x \nu\right) d\nu \quad (4.22)$$

El espectro $B(\nu)$ puede ser calculado a partir del interferograma $J(\nu)$ como la transformada coseno de Fourier.

$$B(\nu) \propto \frac{1}{2} \int_0^\infty J(x) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x \nu\right) dx \quad (4.23)$$

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después

de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia x y la frecuencia ν pasan a ser variables discretas $n\Delta x$ y $k\Delta \nu$:

$$B(k\Delta \nu) = \sum_{n=0}^{N-1} J(n\Delta x) \cos \left(\frac{2\pi}{c} n\Delta x k\Delta \nu \right) \quad (4.24)$$

La gráfica de $B(k\Delta \nu)$ contra $k\Delta \nu$ corresponde al espectrograma digitalizado, y es desplegada en la pantalla de una computadora. Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

a El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal *multiplex* porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.

b No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.

c La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.

d En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de

tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales.

4.3.4. Vibraciones Moleculares

Las vibraciones en moléculas poliatómicas son mucho más complejas que en la simple molécula diatómica que sólo puede vibrar en un modo (stretching). El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos $3N$ desplazamientos a considerar (la molécula posee $3N$ grados de libertad). Tres combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponden con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan $3N-6$ combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan. (ver. Fig. 4.12)

- Una molécula lineal de N átomos posee $3N - 5$ modos de vibración, y una no lineal $3N - 6$. Ejemplos: $\text{CO}_2 \rightarrow 3 \times 3 - 5 = 4$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \times 3 - 6 = 3$; $\text{SF}_6 \rightarrow 3 \times 7 - 6 = 15$.

A continuación algunos modos genéricos de vibración:

Tensión simétrica (*stretch sym*): También llamado de modo vibracional simétrico por estiramiento representado como ν_s . Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente.

Tensión asimétrica (*stretch asym*): También llamado de modo vibracional asimétrico por estiramiento representado como ν_{as} . Esta forma de vibración ocurre p. ej. cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga.

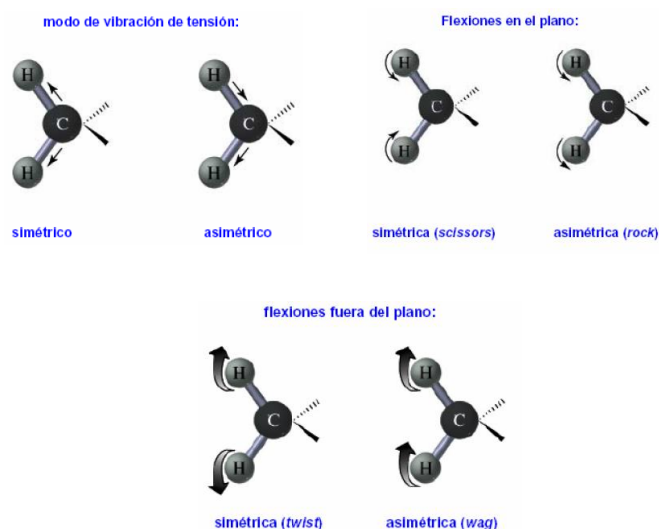


Figura 4.12: Modos de vibraciones moleculares.

Flexión simétrica en el plano (*scissors*): También llamado de modo vibracional tijereta representado comúnmente como δ . En este modo, el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos.

Flexión asimétrica en el plano (*rock*): El ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano.

Flexión simétrica fuera del plano (*twist*): El ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.

Flexión asimétrica fuera del plano (*wag*): El ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de átomos que conforman la molécula, independientes unos de otros y con su frecuencia de vibración característica (p. ej. ver Fig. 4.13). Aunque estos mo-

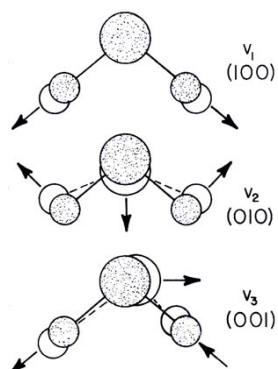


Figura 4.13: Los tres modos normales del H_2O : $\nu_1 = 3652cm^{-1}$, $\nu_2 = 1595cm^{-1}$, $\nu_3 = 3756cm^{-1}$.

vimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como principalmente de tipo stretching o de tipo bending.

En teoría se podría alterar cada enlace de la molécula, por lo que el número máximo de modos vibracionales *stretching* para un enlace dado vendría dado por el número de enlaces de ese tipo en la molécula. En el caso del H_2O tenemos dos enlaces $O-H$ que darían lugar a dos modos *stretching* νOH . En realidad los dos enlaces no vibran de forma independiente, sino que sus movimientos se acoplan y vibran en fase o en oposición de fase, dando lugar a un modo *simétrico* y otro *asimétrico* de las vibraciones ($\nu_1 = 3652cm^{-1}$ y $\nu_3 = 3756cm^{-1}$) con frecuencias parecidas porque ambos modos suponen el estiramiento de los enlaces $O-H$. De forma análoga, solo un ángulo define esta molécula y genera un único modo vibración *bending* para el H_2O ($\nu_2 = 1595cm^{-1}$).

Las absorciones *stretching* de un enlace aparecen a frecuencias más altas que las correspondientes absorciones de tipo bending asociadas a ese enlace. La excitación de un modo asimétrico requiere mayor energía que el correspondiente modo simétrico.

A medida que intervienen mayor número de átomos en la molécula aumentan el número de modos normales y con ellos la dificultad de visualizarlos individualmente. El conocimiento de la simetría de la molécula como un todo y de la simetría de cada modo normal es crucial a la hora de racionalizar el estudio de las vibraciones moleculares. La Teoría de Grupos aborda en pro-

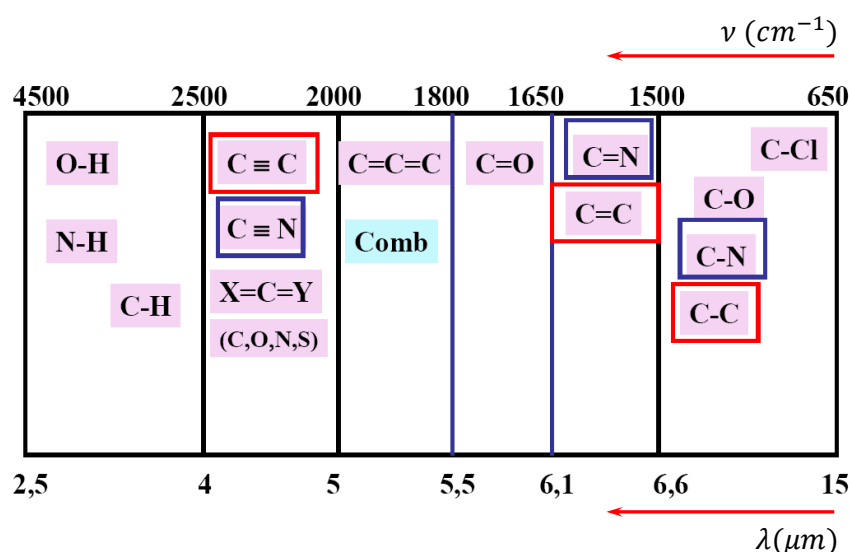


Figura 4.14: Resumen de absorciones de enlaces en moléculas orgánicas.

fundidad el conocimiento de la simetría y es una herramienta imprescindible para la comprensión teórica de la espectroscopia vibracional.

4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Procedimiento para su uso

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

4.4.1. Base teórica

Teóricamente la resolución máxima d alcanzable con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda λ de la luz que se utiliza para examinar la muestra, y por la apertura numérica del sistema (N_A).

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2N_A} \quad (4.25)$$

Los físicos de principios del siglo XX teorizaron sobre posibles maneras de superar las limitaciones impuestas por la relativamente grande longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) mediante el uso de electrones. Como toda la materia, los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (como ya propuso Louis-Victor de Broglie). Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de de Broglie a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo TEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz c .

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{\lambda}{2N_A}\right)}} \quad (4.26)$$

En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento (ver Fig. 4.15), normalmente de tungsteno, parecido al de una bombilla, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran entonces con ayuda de un potencial eléctrico (medido en V, o voltios) y se focalizan mediante lentes electrostáticas o electromagnéticas.

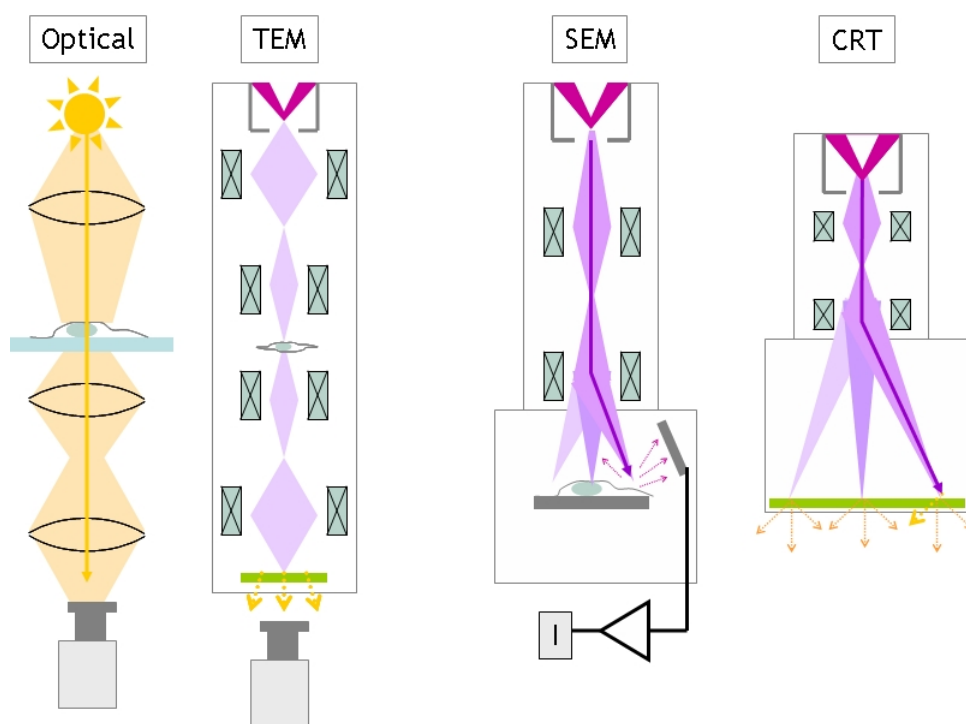


Figura 4.15: Comparación de la formación de la imagen en un microscopio de transmisión óptica, un microscopio electrónico de transmisión (TEM), un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un tubo de rayos catódicos (CRT) de pantalla de TV.

5

Preparación de Muestras, Resultados y Discusión

El objetivo de este trabajo es sintetizar nanopartículas (NPs) de magnetita recubiertos con ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), ácido láurico (AL) y ácido oleico (AO), estas moléculas son también denominados ácidos caboxilicos. El recubrimiento tiene la función de evitar la aglomeración de las NPs, proteger de la exposición directa con el aire, por ende evitar su oxidación y transformación en maghemita, y finalmente como camada funcionalizante, ver Figs. 5.1 y 5.2. Esta etapa de síntesis y recubrimiento de las NPs es la primera etapa de la funcionalización los cuales serán usados como nexos o ligantes con otras moléculas mas complejas y/o agentes biocompatibles para las diferentes aplicaciones.

Para la síntesis de las NPs de óxido de hierro (SPIONs) se usó el método de co-precipitación en medio básico, con una relación estequiométrica 1:2:2, entre el cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), cloruro férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y el ácido carboxilico, respectivamente, en presencia de NH_4OH , en exceso ($\approx 5molar$); en atmósfera de nitrógeno (N_2) con reflujo y agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos a $80\text{ }^{\circ}C$. El sólido resultante fue de color negro y/o marrón oscuro, primera señal de la obtención de la magnetita. Posteriormente-

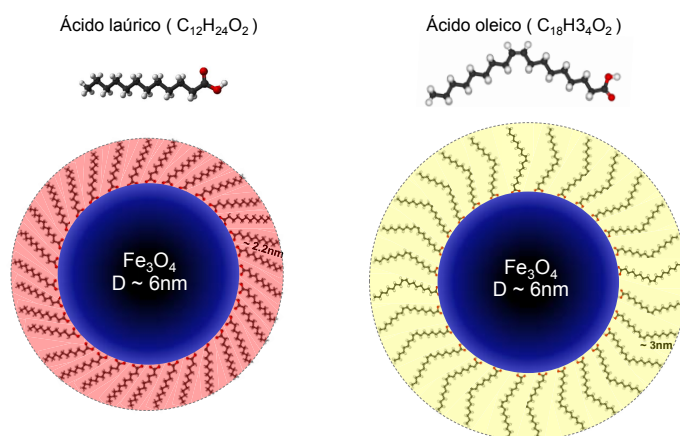


Figura 5.1: Modelo esquemático de una nanopartícula de magnetita (≈ 6 nm) funcionalizada con ácido láurico $Fe_3O_4 - AL$ (izquierda) y oleico $Fe_3O_4 - AO$ (derecha).

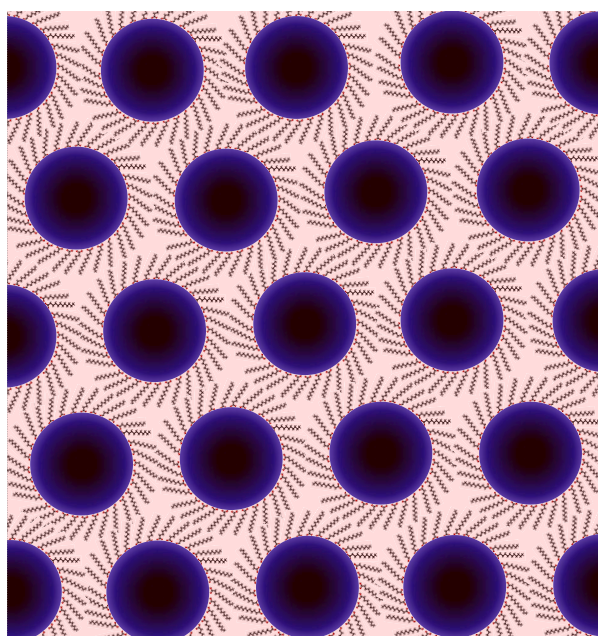


Figura 5.2: Ensemble de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido láurico ($Fe_3O_4 - AL$).

te fue lavado varias veces con ethanol (CH_3-CH_2-OH ; C_2H_6O), entre lavado y lavado la mezcla líquida fue colocada por algunos minutos en ultrasonido, paralelamente fue monitoreado el pH. Esta etapa es muy importante dado que inicialmente el pH, es alto por el uso en exceso del hidróxido de amonio, en torno de 12. Después de aproximadamente 3 lavadas el pH baja para ≈ 7 . Con el pH casi neutro las muestras fueron secadas en una estufa convencional a $40^\circ C$ entre 48 y 72 horas en atmósfera normal.

Las sustancias y/o reactivos que fueron usados (ver Fig. 5.3), con sus respectivos características y denominaciones químicas, se muestra en el cuadro 5.1, todas las sustancias usadas son P. A., a excepción del agua destilado que é obtenida en el propio laboratorio.



Figura 5.3: Reactivos usados en la preparación de las muestras M1, M2, M3 y M4.

Fueron preparados 5 muestras llamados de M0, M1, M2, M3 y M4 (ver cuadro 5.2). En el caso de M1 fue sintetizado sin la camada de recubrimiento, M2, M3 y M4 fueron revestidos con EDTA, AL y AO, respectivamente.

La muestra M1, fue preparado usando la relación molar mostrada en el cuadro 5.1, específicamente 0.02, 0.01 moles, para cloruro férrico y ferroso, esto corresponde a 5.4 y 1.99 g, respectivamente. Con esta relación molar tenemos que $Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) = 0,66$, condición básica para la obtención de magnetita, como se detalla en el Cap. 3.1.

Cuadro 5.1: Sustancias o reactivos usados, con sus respectivas relaciones molares y cantidades usadas en la síntesis de las nanopartículas de óxido magnéticos de hierro (con y sin revestimiento). Los reactivos usados, fueron obtenidos de: VETEC (cloruro férrico, ácido oleico, ácido láurico, hidróxido de amonio y etanol), Merck (cloruro ferroso) y Química moderna (EDTA-Na), todos ellos P.A.

Reactivos	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Relación molar	Moles usados	Peso
Cloruro férrico	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.29	2	0.02	5.4 g
Cloruro ferroso	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	198.83	1	0.02	1.99 g
Ácido etilendiaminotetraacético disódico (H_2Y)	$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	372.24	0.5	0.02	1.86 g
Ácido Láurico (AL)	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	2	0.02	4.0 g
Ácido Oleico (AO)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	2	0.02	5.65 g ó 6.35 mL
Hidróxido de amonio	NH_4OH (25 %)	35.04	≈ 8	0.05	24 mL
Agua destilada	H_2O	18.015	–	0.02	80 mL
Etanol	C_2H_6O	46.07	–	0.02	400 mL

Una vez pesada el cloruro férrico y ferroso (ver Fig. 5.4a,b) estos fueron vertidos directamente en un matraz de 3 bocas inclinada (de 250 mL) al cual se añadió 80 mL de agua destilado y un pez magnético. Luego el matraz se introduce dentro de recipiente con glicerina, quien cubre $\approx 2/3$ del matraz, finalmente se coloca sobre la placa de calentamiento, quien realiza la agitación magnética y el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada, previamente programada en la placa. Para garantizar que la temperatura programada sea igual o próxima a la temperatura real se mantiene un termómetro sumergido en la glicerina, muy cerca del matraz. Finalmente se anexa a la boca central del matraz el sistema para el reflujo (con agua corriente), en el lado izquierdo se conecta la entrada del gas de nitrógeno y en el lado derecho una vejiga de seguridad, este último con la finalidad de tener una señal indirecta de la presión interna, el cual se puede regular disminuyendo o aumentando el flujo de N_2 .

Cuadro 5.2: Muestras preparados, composición del núcleo, los diferentes revestimientos usados y la denominación final de la muestra.

Nombre	Núcleo	Recubrimiento	Denominación final
M1	Fe_3O_4	Sin recubrimiento	Fe_3O_4
M2	Fe_3O_4	Ácido láurico	Fe_3O_4 -AL
M3	Fe_3O_4	Ácido oleico	Fe_3O_4 -AO
M4	Fe_3O_4	Ácido etilendiami-notetraacético	Fe_3O_4 -EDTA
M0	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$	Ácido etilendiami-notetraacético*	$FeOOH \cdot 0,4H_2O$ -EDTA

* En esta muestra no se logró precipitar la fase magnetita, frustrada posiblemente por el exceso de H_2Y , por lo que no se logró un recubrimiento de facto, sin embargo el EDTA logro adherirse a la ferrihidrita resultante.

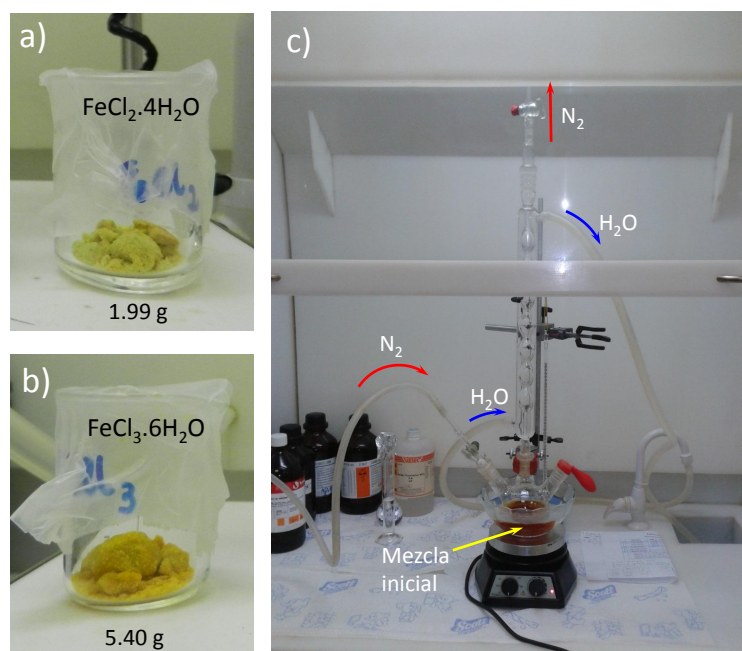


Figura 5.4: Proceso de síntesis: (a) cloruro ferroso 1.99 g y (b) cloruro férrico 5.44 g (c) sistema de reacción y/o producción de muestras.

Una vez montado el sistema (como se muestra en la Fig. 5.4c) se enciende el modo de agitación de la placa (a temperatura de ambiente), por unos minutos, para homogeneizar la mezcla dentro del matraz. A parti de este momento se abre la entrada de N_2 , con la finalidad de purgar el aire contenido dentro del matraz. Luego se inicia el calentamiento de la mezcla, por aproximadamente 20 minutos hasta llegar a los 80 °C, el tiempo para alcanzar esta temperatura

depende de la potencia y/o modelo de la placa de calentamiento. También se podría calentar con una tasa lenta con la intención de homogeneizar aún mas la mezcla, siempre y cuando tengamos la seguridad que la mezcla esté en un ambiente inerte, por ejemplo de nitrógeno.

Después que el sistema se estabilizó en 80 °C se cierra el flujo de N_2 , por un instante, y por la misma entrada que se había colocado el N_2 se introduce los 24 mL de hidróxido de amonio, inmediatamente a ello se vuelve a conectar la entrada N_2 y continuar purgando el sistema. Con la mezcla final completa y con agitación magnética este se mantiene por unos 30 minutos adicionales. Luego del cual se apaga la placa de calentamiento y se deja enfriar el sistema naturalmente, este último proceso demora aproximadamente 30 minutos más. En esta etapa se corta el flujo de N_2 y se cierra la salida del reflujo para evitar que entre aire durante el proceso de enfriamiento.

Una vez que la mezcla final está a temperatura de ambiente se desmonta el sistema y el contenido líquido del matraz se vierte en un vaso de precipitado de 250 o 500 mL y se retira el "pez magnético". En este proceso tener cuidado con el gas de amoníaco o amoniaco producto remanente, de preferencia usar una mascarilla.

Luego se continuó con el proceso de lavado, para ello se agregó 150 mL de ethanol al vaso de decantación, principalmente para disminuir el pH del muestra resultante. Después de 3 lavadas, usando las mismas cantidades ethanol en cada lavado, se midió el pH y este se redujo a ≈ 7 . Para acelerar el proceso de decantación entre lavadas y remover el sobrenadante, se colocó el vaso de decantación sobre un base en que está incrustado un imán permanente.

Finalmente se retira todo el sobrenadante liquido con ayuda de una pipeta. Después de 3 lavadas, siguiendo el procedimiento anterior, se espera que el sobrenadante básicamente sea ethanol. El liquido denso y pastoso de color negro y/o marrón oscuro se traslada a un recipiente menor y con mayor área y se coloca dentro de una estufa convencional para proceso de secado a 40 °C entre 48 a 72 horas. El material resultante son pequeños solidos de tamaño milimétrico (conglomerados de las nanopartículas) producto resultante después

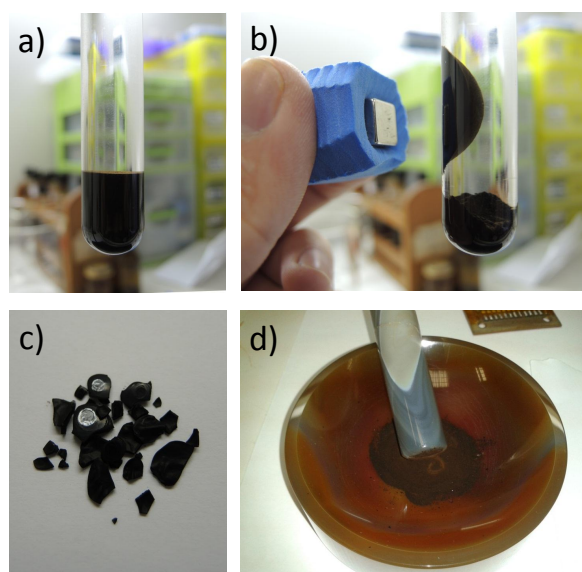


Figura 5.5: (a) Producto resultante después de 3 lavados con ethanol y decantado. (b) Reacción de la muestra frente acción de una imán permanente. (c) Partículas sólidas de la muestra obtenida después del secado en la estufa a 40 °C entre 48 a 72 horas. (d) Pulverización de la muestra usando un mortero de ágata (SiO_2).

del secado, en la Fig. 5.5 podemos observar las cuatro etapas básicas entre el lavado y el pulverizado de la muestra seca final.

Muestra M2, NPs recubiertas con EDTA: Para la síntesis de la muestra M2 se usó el mismo procedimiento descrito para la muestra M1, con la diferencia que la relación molar del ácido etilendiaminotetraacético disódico (H_2Y) se disminuyó de 2 para 0.5 (ver Fig. 5.6), así como el paso de agregar este inmediatamente después del hidróxido de amonio, esto es una vez que se formó el precipitado de magnetita. Este paso, se realizó inmediatamente después de observado el cambio de coloración de mezcla inicial (esto es de anaranjado-oscuro a negro), este paso fue realizado con la finalidad de evitar que las NPs se agreguen y el H_2Y logre aún adherirse a la superficie de las NPs, recién formados, los cuales aún están en proceso reordenamiento. Las cantidades usadas para esta preparación se muestran en el cuadro 5.1.

Previamente a M2 se realizó una tentativa de preparación con revestimiento de EDTA (el cual se denominó muestra M0), siguiendo estrictamente el procedimiento para M1, esto fue agregando el EDTA en la mezcla inicial con una

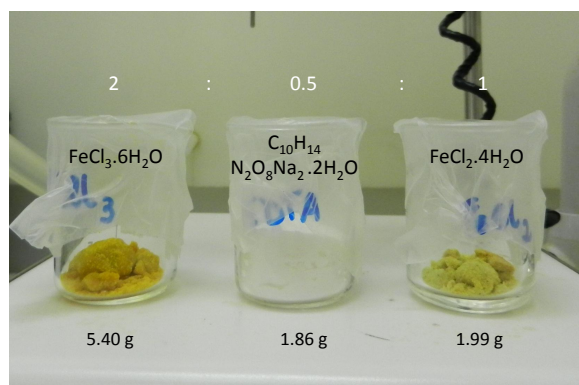


Figura 5.6: Compuestos usados en la preparación de muestras, cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), H_2Y ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en relación molar de 2:0.5:1, respectivamente.

relación molar de 2 (esto fue 7.44 g). Siguiendo el procedimiento típico se agregó los 24 mL de hidróxido de amonio cuando la temperatura se estabilizó en 80 °C, y el cambio de coloración de la mezcla inicial fue para un pardo claro, lo que indicaba visualmente que no se logró precipitar la fase magnetita. Viendo esto, inmediatamente se agregó 24 mL más de NH_4OH , con la intención de inducir la formación de fase magnetita, pero la coloración aún seguía siendo el mismo (pardo claro), rápidamente se volvió a añadir una tercera dosis de NH_4OH de 24 mL, sin suceso aparente en la obtención de la fase magnetita. En conclusión se colocó 3 veces la dosis usual de NH_4OH (el cual ya estaba en exceso, según los cálculos estequiométricos) y no se logró la fase de magnetita esperada. Aparentemente agregar el H_2Y en la mezcla inicial no fue la mejor estrategia. Otra hipótesis es la cantidad de EDTA (relación molar 2), dado que el EDTA tiene 2 átomos de Na en la estructura débilmente ligados al carboxilato, los cuales posiblemente sean liberados en la solución, modificando la fuerza iónica de la solución, en este caso perjudicando la formación de la fase magnetita (como fue discutido en 3.2.1). Una tercera hipótesis es que los grupos carboxílicos y/o carboxilatos así como el nitrógeno amínico del EDTA pueden haberse ligado desde un inicio a los iones Fe^{3+} y/o Fe^{2+} (ver Fig. 3.6b,c) y de esta manera estabilizaron el producto final que resultó en una fase oxi-hidróxido de hierro. El producto final es paramagnético, esto fue verificado dado que no presentó ninguna señal magnética al ser sometido a un campo

de un imán permanente.

Muestra M3, NPs recubiertas con ácido láurico (AL): La muestra M3 fue sintetizado siguiendo estrictamente el procedimiento de la muestra M1, adicionalmente, a diferencia de la muestra M1, se agregó el ácido láurico a la mezcla inicial, con la relación molar de 2:1:2, para cloruro férrico (5.4 g), cloruro ferroso (1.99 g) y ácido láurico (4.0 g), respectivamente (ver Fig. 5.7). Estos 3 reactivos fue mezclado junto a 80 mL de agua que fue agitado magnéticamente a medida que se calentaba el sistema hasta 80 °C. A temperatura ambiente el ácido láurico no es soluble en agua, solo se logra la solubilidad completa cuando la temperatura de la mezcla inicial esta llegando a 80 °C, este proceso se realiza con purga constante de N_2 . Cuando la temperatura fue estabilizada a 80 °C, finalmente se añade los 24 mL de hidróxido de amonio inmediatamente a esto se percibe un cambio de coloración hacia un color negro (mezcla final), visualmente tenemos el primer indicio de la formación de magnetita, pero aun no hay garantías del recubrimiento con ácido oleico. Después de 30 minutos en constante agitación se apaga la placa calentadora y se procede con los procesos de lavado y secado (como fueron mostrados para M1).

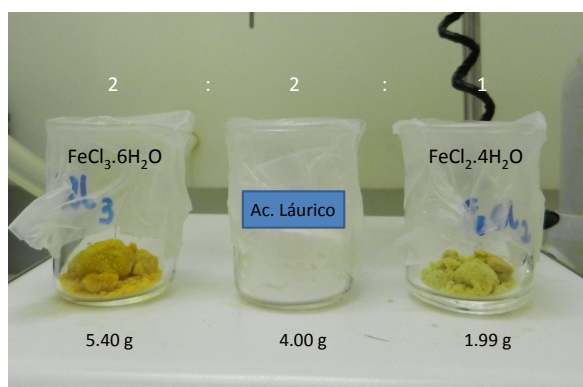


Figura 5.7: Compuestos usados en la preparación de muestras, cloruro férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$) y cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), en relación molar de 2:2:1, respectivamente.

Muestra M4, NPs recubiertas con ácido oleico (AO): Para la muestra M4 se siguió rigurosamente el mismo procedimiento de M3 y M1, usando la relación molar de 2:1:2, para cloruro férrico (5.4 g), cloruro ferroso (1.99 g) y ácido oleico (5.65 g ó 6.35 mL), respectivamente. Estos 3 reactivos fueron mezclados

junto a 80 mL de agua el cual fue agitado magnéticamente a medida que se calentaba el sistema hasta 80 °C. De la misma manera como en la síntesis de M3, sabemos que el ácido oleico no es soluble en agua a temperatura ambiente, el calentamiento de la mezcla inicial esta llegar a 80 °C fue aprovechado para solubilizar el AO, este proceso se realiza con purga constante de N_2 . Así como en M3, se observó que el producto final, acuoso, presentó un color negro. Además de ello, durante el proceso de lavado, cuando esté se dejó decantar sobre base magnética se observó claramente la respuesta magnética de M4, indicio de la formación de magnetita.

5.1. Difracción de rayos-X

La difractometría de rayos-X fue la primera técnica utilizada en la caracterización de nuestras muestras. Los difractogramas de rayos-X (DRX) fueron obtenidos después del secado de las muestras, en este caso solamente fueron realizadas para las muestras M1 y M2 (ver cuadro 5.2). Las medidas fueron realizadas con el difractómetro de rayos-X, marca Bruker, modelo *D8-Focus*, de la FCF-UNMSM, utilizando la radiación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ con longitudes de onda de 1,53 y 1,54 Å, respectivamente. Fue realizados una barradura de ángulo de 2θ de 10 a 100° con un paso de $\Delta\theta = 0,05$ y tiempo de 2 s por punto.

En la Fig. 5.8 presentamos los difractogramas de la muestra M1 y M3, de los cuales el difractograma en azul corresponde a la magnetita sintética sin revestimiento (Fe_3O_4) y en rojo correspondiente a M3, magnetita revestida de ácido láurico ($Fe_3O_4 - AL$). En un primer análisis se compararon los índices de Miller, a partir de la base de datos ICDD, No. 19-0629, (ver Fig. 5.9). Con esta comparación se determinó que ambas muestras (M1 y M3) presentan los índices de Miller correspondientes a la magnetita, no teniendo, inicialmente, presencia de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) o algún otro oxi-hidroxido.

Posteriormente, una análisis mas riguroso fue realizado usando el método Rietveld mediante el software libre *MAUD*, versión 2.33. Los resultados se muestran en las figuras 5.10 y 5.11 para M1 y M3, respectivamente. De cual

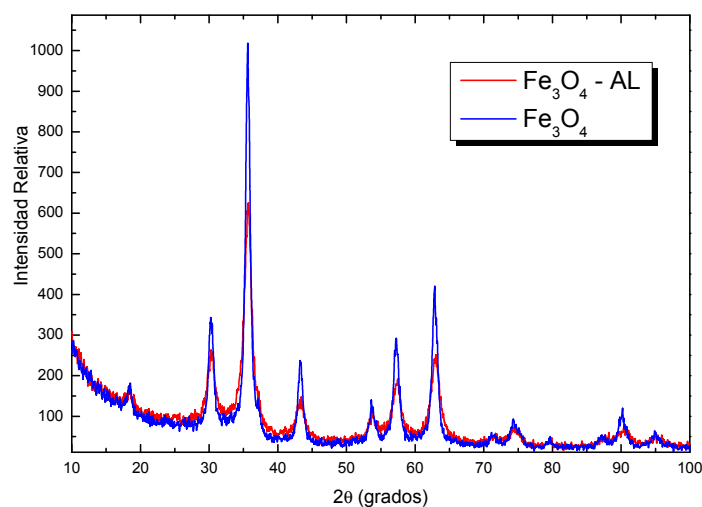


Figura 5.8: Difractogramas de rayos X (DRX) para las muestras M1 y M2.

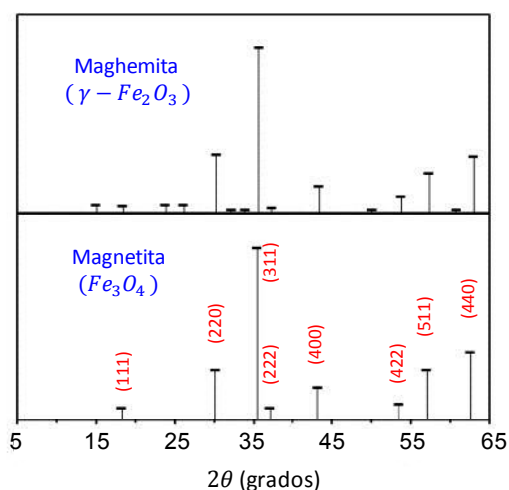


Figura 5.9: Índices de Miller y su respectivas intensidades de sus planos correspondientes, para la maghemita y magnetita, construidos a partir de la base de datos ICDD, No. 19-0629.

se obtuvo que para M1 el parámetro de red $a = 8,38 \text{ \AA}$ y tamaño de la grano $d = 11,8 \text{ nm}$ y para M2 ($a = 8,37 \text{ \AA}$ y $d = 9,7 \text{ nm}$). El tamaño de partícula, obtenida a través del ajuste de DRX, muestra que el tamaño promedio de las partículas de M2 es $\approx 18 \%$ menor que los de M1. No siendo significativamente diferente tomando en cuenta que se usaron los mismos parámetros en la síntesis (como la T, pH y molaridad). Tomar en cuenta que la determinación del tamaño de partículas mediante el ajuste de los difractogramas de rayos-X es solo una aproximación, no siendo la mejor opción en estos casos.

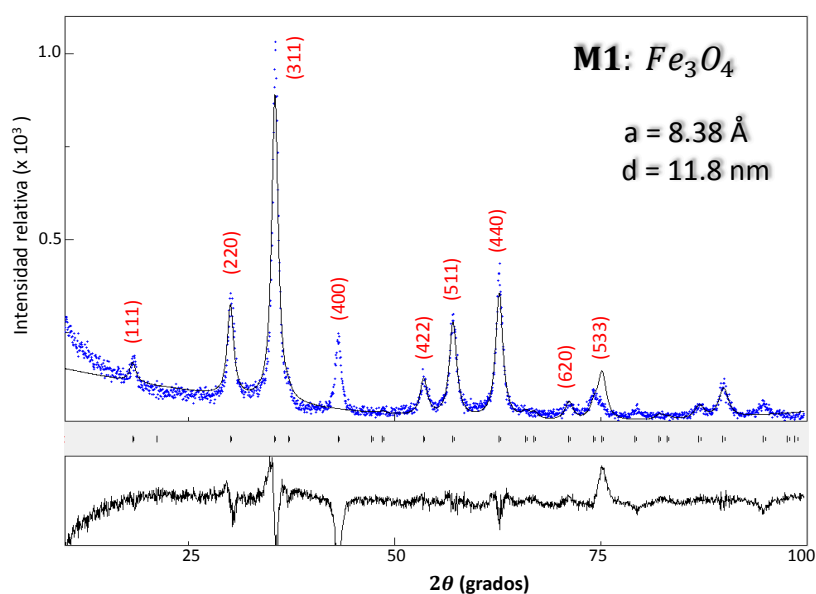


Figura 5.10: Difractograma de rayos-X (DRX) para la muestras M1, ajustado usando el programa MAUD.

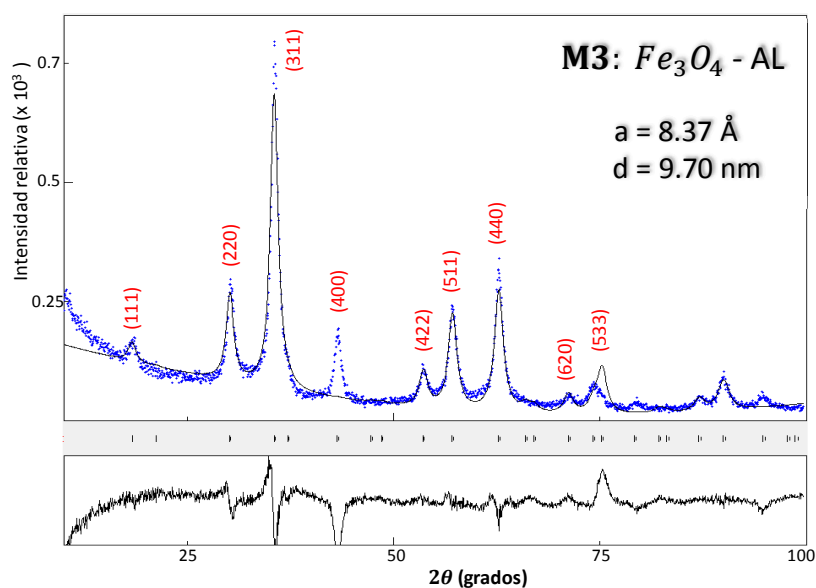


Figura 5.11: Difractograma de rayos-X (DRX) para la muestras M2, ajustado usando el programa MAUD.

5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La imagen TEM fue realizado en el INMETRO, para la muestra M2, mostrados en la Fig. 5.12. En el cual la imagen TEM obtenida no fue muy conclusiva debido a que solo fue realizado una medida preliminar y no se logró dispersar efectivamente las NPs.

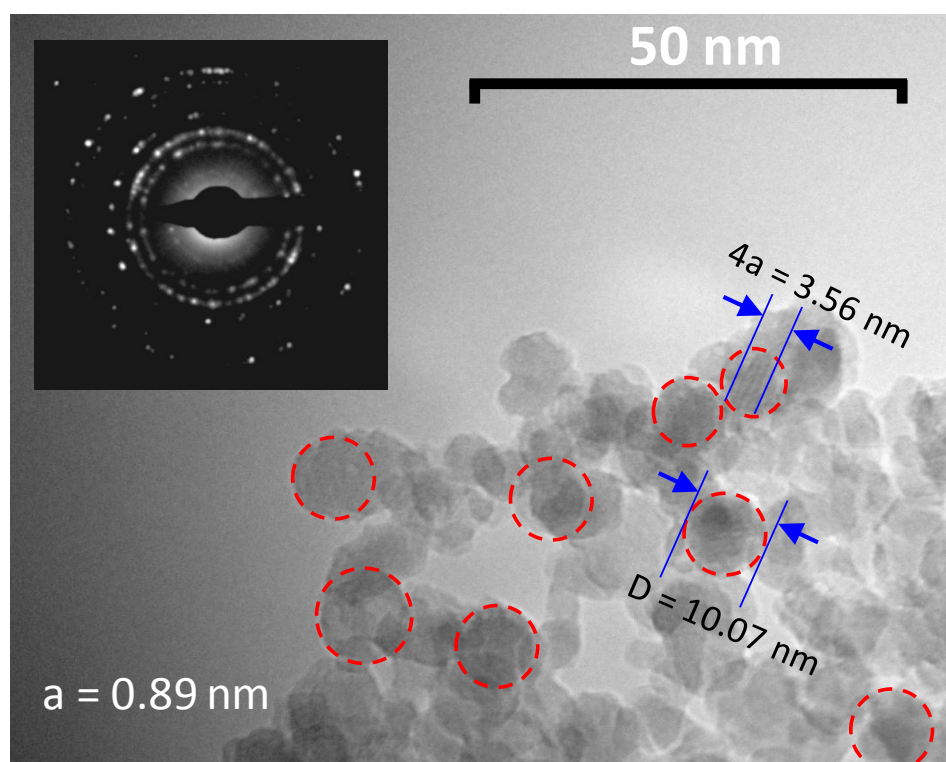


Figura 5.12: Imagen de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra M2.

5.3. Espectroscopía Mössbauer y Magnetometría

La espectroscopia Mössbauer es una técnica nuclear muy precisa en cuanto se refiere a la caracterización de óxidos de hierro, usando una fuente de ^{57}Fe . Por lo tanto será una de las técnicas más usadas en todo el proceso de preparación y funcionalización, principalmente para determinar las especies de hierro formados si estos fueron magnetita, maghemita o algún otro tipo de hidróxido de hierro así como las propiedades superparamagnéticas.

En la Fig. 5.13 se muestran los espectros Mössbauer de las muestras M1, M2, M3 y M4, obtenidos a temperatura de ambiente (300 K). En el cual vemos que el espectro de M1 está casi completamente relajado, M2 parcialmente y M3 y M4 predominantemente superparamagnética.

El componente estrictamente superparamagnético, en los espectros, está representado por un doblete. Las áreas correspondientes a esta componente, para M1, M2, M3 y M4 son: 0, 4, 14 y 12 %, respectivamente. La parte magnética de los espectros, se representa por sextetos y/o distribución de campos, según sea el caso. Todos los espectros fueron ajustado con el programa *Normos* para DOS.

El espectro M1, obtenido a 300 K, fue ajustado con 2 sitios (sextetos) S1 (morado) y S2 (azul), como se muestra en la Fig. 5.13, con $B_{hf}=44.5$ y 46.5 T, $\delta_{IS}=0.67$ y 0.26 mm/s, con áreas de 14 y 4 % del espectro, respectivamente, y una pequeña distribución de campos hiperfinos (mostrado en el lado derecho) con un área de 79 %. El sitio S1 correspondería a los hierros Fe^{3+} en la configuración tetraédricos [A] y S2 a los sitios octaédricos [B] con igual proporción de hierros Fe^{2+} y Fe^{3+} , esta configuración también se llama de espinel inverso (ver detalles en el capítulo 3.1).

Notar que los sitios cristalinos S1 y S2, ajustados, tienen campos B_{hf} menores a los valores típicos de 46 y 49 T correspondiente a los sitios tetraédricos [A] y octaédricos [B], respectivamente. Este efecto de reducción del campo hiperfino es debido al efecto superparamagnético en los espectros Mössbauer, como fue descrito por en la ecuación 4.3, mediante el cual sabemos que el $B_{obs.}(T)$ se reduce cuando se reduce el volumen de la partícula.

El espectro M2, obtenido a 300 K, fue ajustado con una distribución de campos y un doblete superparamagnético (que representa 4 % del espectro). En la distribución de campos (usamos 40 sub-espectros en la distribución), como se muestra en lado derecho de la Fig. 5.13, donde observamos que el B_{hf} de la mayor parte de los campos está entre 30 y 50 T y una pequeño porcentaje en torno a 10 T. Este espectro está básicamente relajado"¹, esto quiere decir que el

¹Se define el término relajado cuando el tiempo de relajación τ del momento magnético de

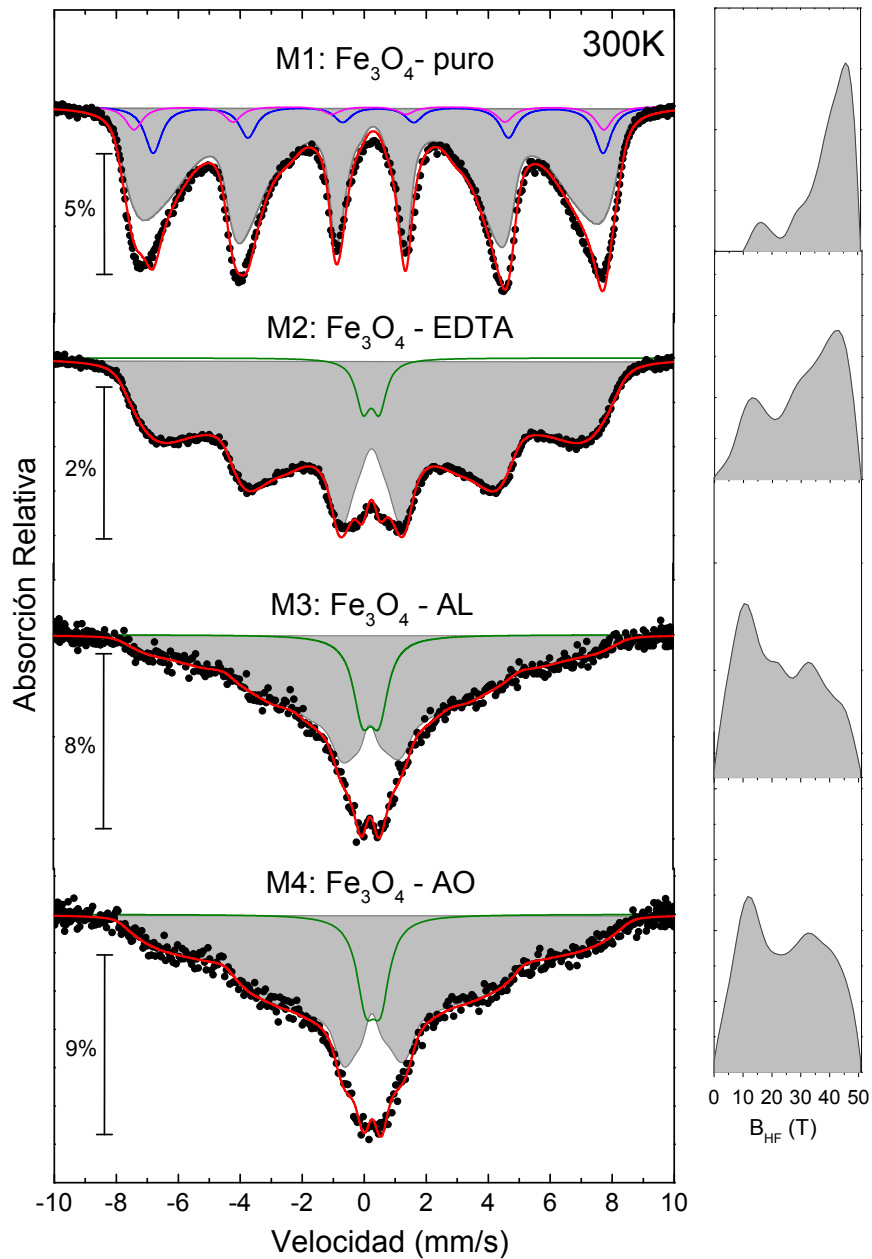


Figura 5.13: Espectros Mössbauer para las muestras: Fe_3O_4 (M1), y con revestimiento de EDTA (M2), ácido láurico (M3) y ácido oleico (M4). Medidas realizadas a temperatura de ambiente (300 K).

tiempo de relajación del momento magnético de la i -ésima nanopartícula (τ_i) está en torno del tiempo de medición de la espectroscopía Mössbauer (10^{-8} s).

Observando el espectro M2, vemos que este está menos relajado que el de la partícula es mayor que el tiempo de medida de la técnica usada, en el caso la espectroscopía Mössbauer el tiempo de medida es de $\approx 10^{-8}$ s.

M1, en una primera aproximación, podríamos suponer que las NPs son de tamaño menor a los de M1. Por otro lado, asumiendo que el tamaño de las NPs (o la distribución de tamaño) fuera similar, aún así vemos que $\tau_{M2} < \tau_{M1}$ por lo que esta diferencia vendría de otro efecto. Cabe la posibilidad que esta diferencia sea causada por el recubrimiento del EDTA. Esta fina camada de recubrimiento haría con que las NPs estén separadas unas de otras, evitando el contacto directo entre ellas, a través del EDTA. Como resultado, la interacción magnética tipo dipolar entre partículas disminuye, por tanto disminuye efectivamente el τ_{M2} . Contrariamente en M1, sabemos que las NPs no tienen recubrimiento dando lugar a una aglomeración y un contacto directo entre las NPs y de esta manera aumentando el τ_{M1} .

Los espectros de M3 y M4 son muy parecidos, sus componentes superparamagnéticos representan 14 y 12 % del espectro, respectivamente. La componente correspondiente a la distribución de campos, son también similares, ver en el lado derecho en la Fig. 5.13. En él se observa que los sub-espectros con campos B_{hf} menor a 30 T son dominantes. Este espectro típicamente se denomina como siendo un espectro en "proceso de relajación". También en estos espectros podemos notar que los tiempos de relajación siguen la relación $\tau_{M3,4} < \tau_{M2} < \tau_{M1}$, lo que implica que las NPs en M3 y M4 son aún menores que los de M2 y M1 o en caso contrario que la separación entre NPs es aún mas grande que los de M2. Esta segunda hipótesis es la mas acertada, dado que las 4 muestras preparadas se realizaron en condiciones de preparación similares no habiendo mucha diferencia en la distribución de tamaño. Esta hipótesis puede ser reforzando dado que sabemos que el tamaño uni-direccional de la cadena de ácidos carboxílicos (ácido láurico y ácido oleico), en comparación con EDTA, es mayor. Haciendo con que la separación entre NPs en M3 y M4 es mayor que en M2.

En la Fig. 5.14, mostramos los espectros Mössbauer para la muestra M3 obtenidas a temperatura de ambiente (300 K) y baja temperatura (4K). El espectro obtenido a 4 K fue ajustado con dos sitios cristalinos; dos sextetos: S1 (verde) y S2 (morado). Del resultado de los ajustes obtuvimos $B_{hf}=51.2$ y 51.6

T, $\delta_{IS} = 0.23$ y 0.38 mm/s, con áreas de 62 y 38 %, respectivamente. El sitio S2 corresponde a los hierros Fe^{2+} en la configuración tetraédricos [A] y S1 a los hierros Fe^{3+} en los sitios octaédricos [B], esta configuración es llamado de espinel normal (ver detalles en el capítulo 3.1).

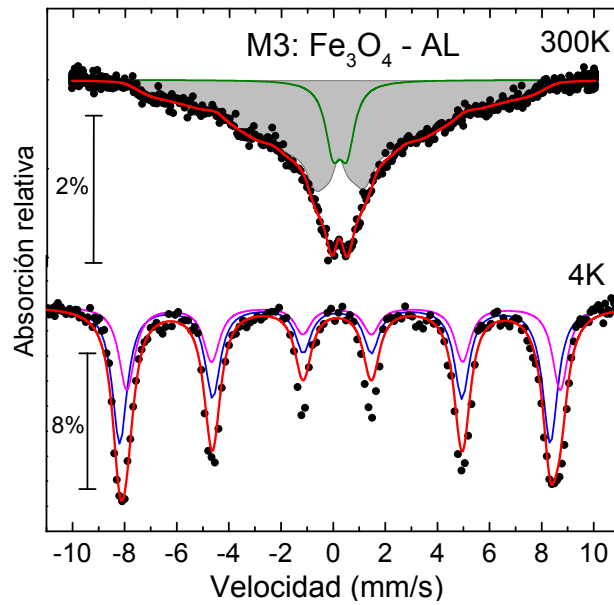


Figura 5.14: Espectros Mössbauer para la muestra M3 obtenidas a temperatura de ambiente (300 K) y baja temperatura (4K).

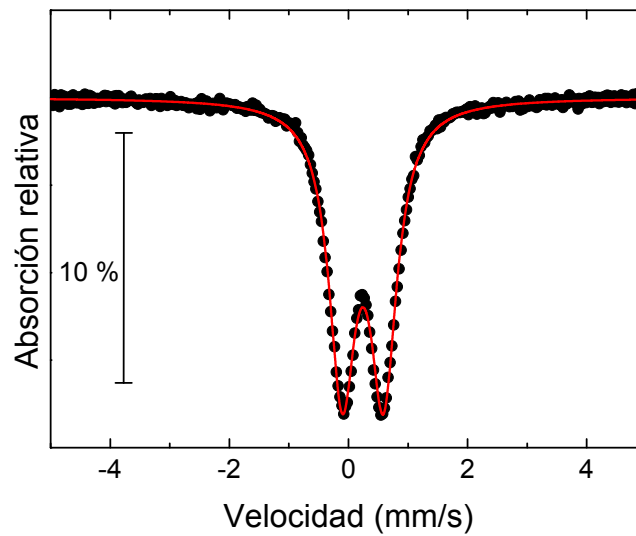


Figura 5.15: Espectro Mössbauer ajustado para la muestra M0. Con un doblete que corresponde a la ferrihidrita $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$. Medida realizada a temperatura de ambiente (300 K).

Adicionalmente, con los espectros mostrados en la Fig. 5.14 confirmamos en carácter superparamagnético de la muestra M3 a 300 K y magnético o bloqueado 4 K.

Finalmente, en la Fig. 5.15 mostramos el espectro para la muestra M0, muestra en el cual fue añadido el EDTA en la mezcla inicial (como fue descrito en el proceso de síntesis). El espectro muestra un doblete bien definido, inicialmente se podría suponer un espectro perfectamente superparamagnético. Sin embargo, realizando el ajuste obtuvimos $\delta_{IS} = 0,35$ mm/s (en relación al $\alpha - Fe$), $\Delta E_Q = 0,69$ y $\Gamma = 0,53$ mm/s. Con estos parámetros hiperfinos y comparados con valores de la base de datos del *Mineral Handbook* ⁵⁷Fe *DataIndex* ed. 2005 estos corresponden a la ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). Esto muestra que en el caso de la muestra M0 en el proceso de síntesis no logró formarse la magnetita, se formó una fase amorfa de ferrihidrita. Esta fase probablemente fue estabilizada por el EDTA, además posiblemente las moléculas de EDTA estén químicamente ligados a los hierros mediante los grupos funcionales carboxilatos COO^- del EDTA. con el análisis FTIR resolveremos esta cuestión.

Medidas de Magnetometría (VSM)

Las medidas de magnetometría VSM se llevaron a cabo en el PPMS modelo *DynaCool* de la *Quantum Design* en el laboratorio de bajas energías del CBPF.

En la Fig. 5.17 mostramos las medidas FC y ZFC para la muestra M3, la cual fue obtenida entre 300 y 5 K con una frecuencia de 40 Hz y $H = 100$ Oe. Del análisis de susceptibilidad obtuvimos que $T_B \sim 158$ K, temperatura correspondiente a la cúspide de la curva ZFC.

Las medidas de magnetización fueron realizadas a 300 y 5 K (ver Fig. 5.16) con un campo externo aplicado entre -2 y 2 T. La figura pequeña (en el interior) muestra la curva completa $M \times H$. En la figura vemos también una pequeña histéresis para la medida realizada a 300 K mientras que para la medida realizada a 5 K vemos una curva de histéresis acentuada correspondientes a las NPs en el régimen bloqueado. La magnetización de saturación obtenida a 5 K

es $M_S = 60 \text{ emu/g}$, valor típico esperado para la magnetita.

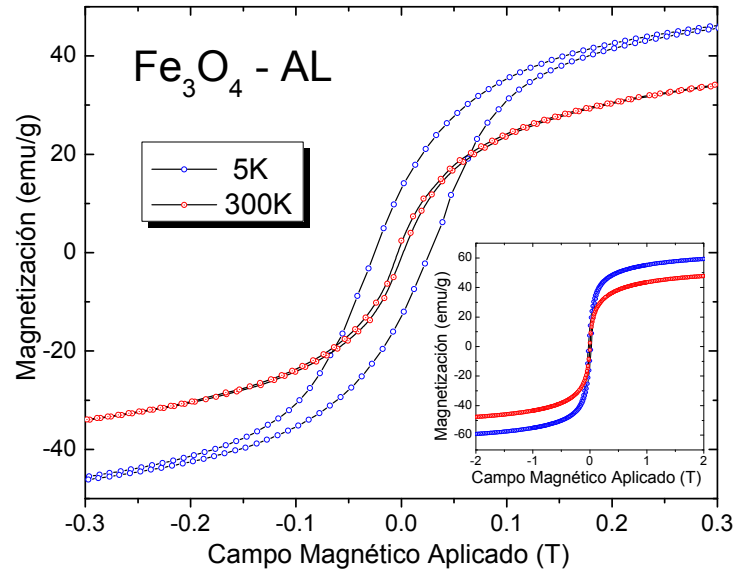


Figura 5.16: Medidas de magnetización ($M \times H$) de la muestra M3 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AL}$) medidos a 300 y 5 K. La figura pequeña muestra la curva $M \times H$ en el rango de -2T a 2T.

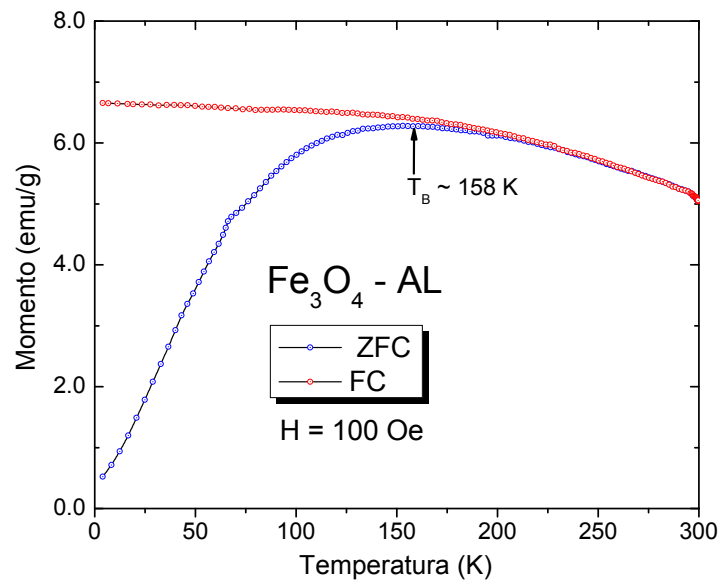


Figura 5.17: Medidas de susceptibilidad AC de la muestra M3 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AL}$), mostrando la temperatura de bloqueo $T_B \approx 158 \text{ K}$, en la cúspide de la curva ZFC. Medida realizada con una frecuencia de 40 Hz con $H = 100 \text{ Oe}$.

5.4. Medidas de XPS

Las medidas de XPS fueron realizados en el laboratorio de superficies y nanoestructuras del CBPF.

Se realizaron medidas XPS para las muestras M3 y M4, mostradas en la Fig. 5.18 en el cual vemos el espectro completo de ambas muestras, realizando un primer análisis se identificaron rápidamente los picos correspondiente a $Fe(2p)$ y $(3p)$, $C(1s)$ y $O(1s)$. Posteriormente se realizaron medidas con mas resolución en la región correspondiente a Fe , C y O , respectivamente.

En la Fig. 5.19a,b, mostramos el espectro XPS para la región del $Fe(2p)$, para las muestras M3 y M4, en los cuales se puede observar los picos correspondientes a $Fe(2p_{3/2})$ y $Fe(2p_{1/2})$. Posteriormente se realizo los ajustes correspondientes a los picos de esta región (de-convolución de los picos), lo cual se llevó a cabo utilizando el software de aplicación Casa-XPS, versión 2.316Dev52. En el cual se usó una linea de base (*background*) Shirley, para normalizar la dispersión inelástica, todos los picos de ajustes fue compuesto por una combinación Gauss/Lorentziano en una proporción de 70/30.

Los ajustes de los espectros de M3 y M4 se realizaron en la región entre 695 y 730 eV. Los resultados del ajusta se presentan en el cuadro 5.3. De los ajustes podemos determinar exactamente los componentes correspondientes a los sitios de $Fe^{2+}(2p_{3/2})$ y $Fe^{3+}(2p_{3/2})$ con 19.66 y 39.34 %, para M3, del cual vemos que la relación de Fe^{2+}/Fe^{3+} es 49.97 %, esto está de acuerdo a lo descrito en el capítulo 3.1, según el cuál en la magnetita la relación estequiométrica es $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 50 \%$. De la misma manera para M4 tanto para los sitios $Fe(2p_{3/2})$ y $Fe(2p_{1/2})$ en los cuales la relación entre Fe^{2+}/Fe^{3+} es $\approx 50 \%$.

Por otro lado, podemos ver que el ancho de linea (Γ) del pico $Fe^{3+}2p_{3/2}$ es $\approx 200 \%$ mayor que el de $Fe^{2+}2p_{3/2}$, esto indica que el pico correspondiente a $Fe^{3+}2p_{3/2}$ podría se ajustado con otros 2 picos: Fe_A^{3+} y Fe_B^{3+} . Lo cual demostraría que la población de iones Fe^{3+} es el doble que los Fe^{2+} . Como los espectros fueron obtenidos a temperatura de ambiente (esto es ≈ 300 K) entonces los Fe^{3+} ocupan tanto los sitios tetraédrico [A] y octaédrico [B], pero los Fe^{2+} so-

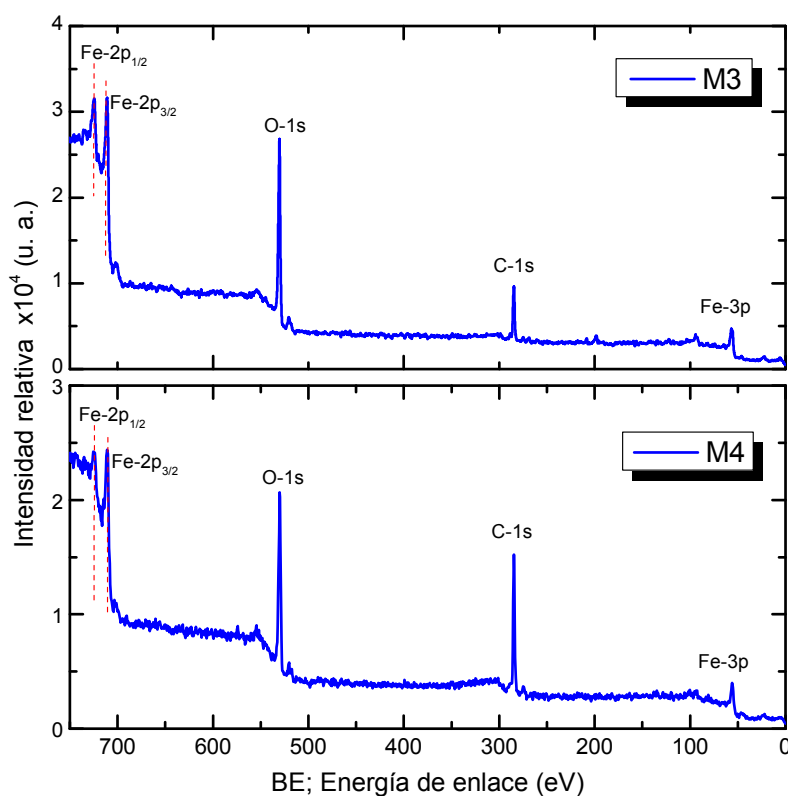


Figura 5.18: Espectros XPS para las muestras M3 y M4.

lamente los sitios [A], ver mas detalles de estos sitios en la Fig. 3.3.

En la Fig. 5.19c mostramos los ajuste realizados para la región correspondiente al $Fe(3p)$, región de ajuste entre 50.27 y 61.9 eV. En el cual también verificamos que la relación entre $Fe^{2+}3p/Fe^{3+}3p$ es $\approx 50\%$ (dentro del margen de error estadística).

De la misma manera se realizaron los ajustes correspondientes a las regiones de $C(1s)$ y $O(1s)$, mostrados en la Fig. 5.20 y cuadro 5.4.

Los ajustes del pico de C para las muestras M3 y M4, son mostrados en la Fig. 5.20c,d y cuadro 5.4. De los ajuste vemos que los picos correspondiente a $C-H$ son 284.51 y 284.55 eV, con 82.5 y 84.21 % y para $O=C-O$, son 288.44 y 288.12 eV, con 10.05 y 3.26 %, respectivamente.

Los ajustes para los picos de O para las muestras M3 y M4 también son mostrados en la Fig. 5.20a,b y cuadro 5.4.

Los ajustes del pico de O para las muestras M3 y M4, también son mos-

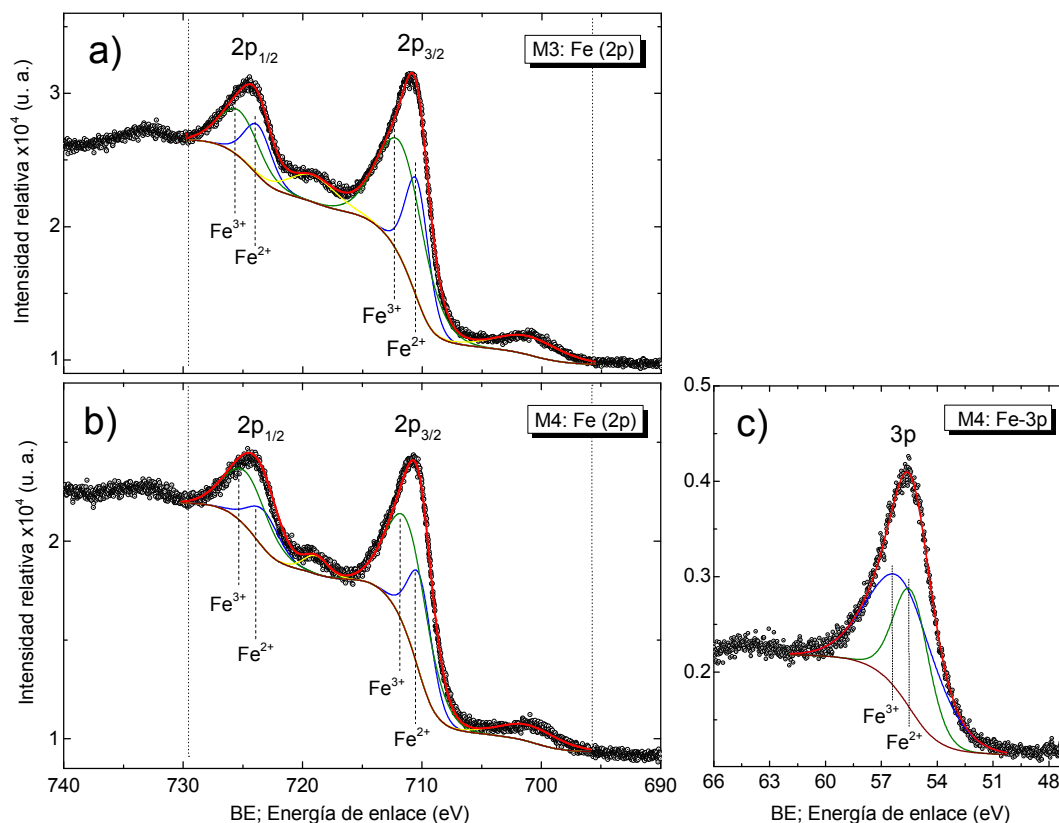


Figura 5.19: Ajuste de los espectros XPS para las muestras M3 y M4, para $Fe\text{-}2p$ (a), (b) y $Fe\text{-}3p$ (c).

Cuadro 5.3: Energías de ligación (BE) en eV, ancho de línea Γ (eV) y áreas de cada pico de ajuste, correspondientes a $Fe\text{-}2p$ y $Fe\text{-}3p$, obtenidas a través del ajusta usando software *Casa-XPS*, versión 2.316Dev52, correspondientes a Fe .

M3-AL	Fe^{2+} $2p_{3/2}$	Fe^{3+} $2p_{3/2}$	Fe^{2+} $2p_{1/2}$	Fe^{3+} $2p_{3/2}$	sat. 1	sat. 2	Fe^{3+} $3p$	Fe^{2+} $3p$
BE (eV)	710.42	711.68	723.72	725.28	719.2	701.1
Γ (eV)	2.29	4.70	2.7	4.01	4.63	6.4
Área(%)	19.66	39.34	9.87	13.42	9.08	8.62
M4-AO								
BE (eV)	710.12	711.11	723.17	724.71	718.87	701	55.38	55.81
Γ (eV)	2.4	4.15	3.11	4.32	2.45	5.87	2.21	4.25
Área(%)	19.59	39.18	9.83	19.67	3.75	7.98	34.76	65.24

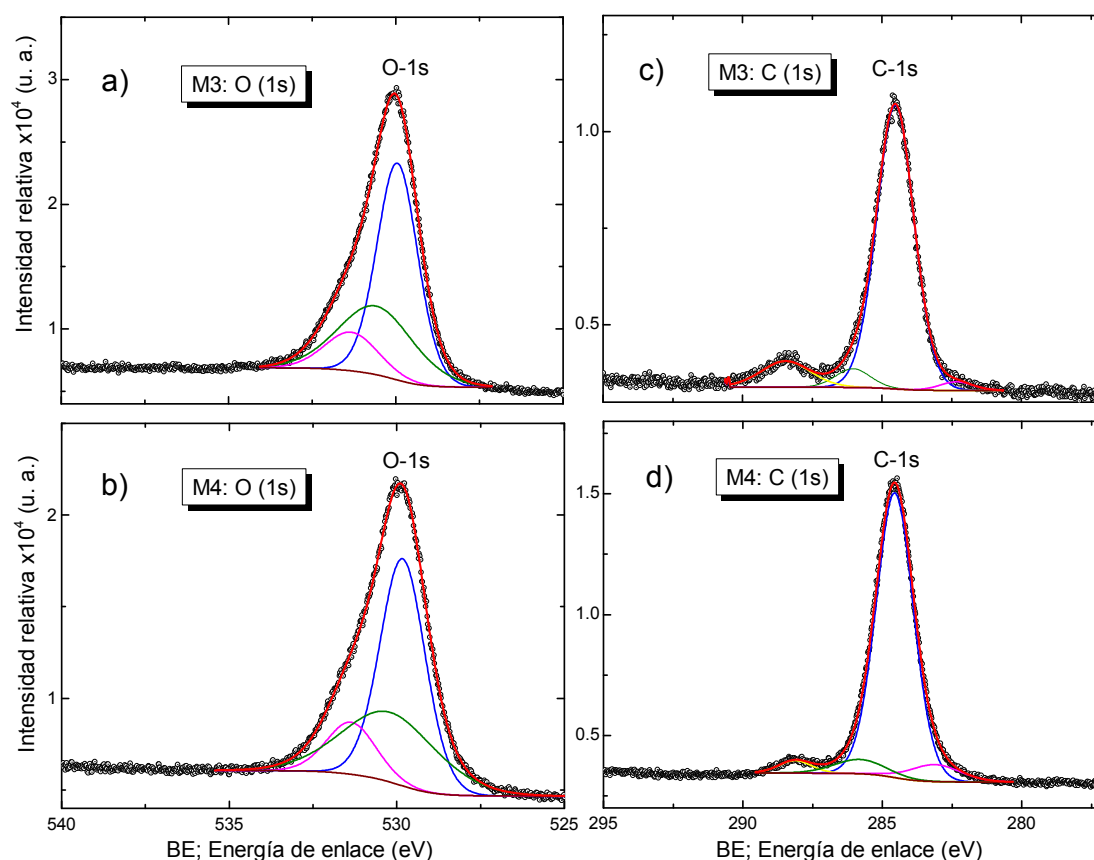


Figura 5.20: Ajuste de los espectros XPS para las muestras M3 y M4, para O-1s (a) M3 y (b) y C-1s (c) M3 y (d) M4.

Cuadro 5.4: Energías de ligación (BE), largura de línea Γ (eV) y áreas de cada pico de ajuste, correspondientes a C-1s y O-1s, obtenidas a través del ajuste usando software *Casa-XPS*, versión 2.316Dev52, correspondientes a los átomos de C y O, respectivamente.

M3-AL	C(1s) a	C(1s) b	C(1s) c	C(1s) d	O(1s) a	O(1s) b	O(1s) c
BE (eV)	282.32	284.51	286.04	288.44	529.95	530.59	531.33
Γ (eV)	1.39	1.57	1.46	2.08	1.43	2.64	1.87
Área(%)	2.20	82.67	5.08	10.05	55.12	32.10	12.87
M4-AO							
BE (eV)	283.10	284.55	285.5	288.12	529.82	530.20	531.36
Γ (eV)	2.11	1.57	2.1	1.38	1.58	3.31	1.72
Área(%)	6.7	84.21	5.81	3.25	52.92	33.89	13.19

trados en la Fig. 5.20a,b y los cuadros 5.4 y 5.4. De los ajuste vemos los picos correspondiente a $[Fe-O]_A$ son 530.59 y 530.20 eV, con 32.10 y 33.89 % y para $[Fe-O]_B$, son 529.95 y 529.92 eV, con 55.12 y 52.92 %, respectivamente. También tenemos que los picos correspondiente a $O=C-O$, son 531.33 y 531.19 eV con 12.87 y 13.19 %, para las muestras M3 y M4, respectivamente.

5.5. Espectroscopía infrarojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es otra de las técnicas que fue usado en este trabajo. Tomando en cuenta que uno de los principales objetivos de trabajo fue el recubrimiento con los ácidos carboxílicos y EDTA, esta técnica nos brinda informaciones muy precisas de los tipos de ligación de las moléculas orgánicas.

La toma de datos de FTIR fue realizada en la región de infrarrojo medio: radiación en el rango de frecuencias ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ó longitudes de onda entre ($2.5 - 25 \mu\text{m}$). Las medidas fueron realizado en el CBPF, laboratorio de espectroscopia del CBPF, en un espectrómetro de la marca *Shimadzu* modelo IRPrestige-21.

Las primeras medidas realizadas fueron de las moléculas orgánicas: ácido láurico (AL), ácido oleico (AO) y ácido etilendiaminotetraacético disódico ($EDTA-2Na$), esta última molécula en adelante será denominado también como H_2Y ². Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 5.21.

Región 3600 a 3000 cm^{-1}

La región entre 3600 y 3200 cm^{-1} se atribuye generalmente a los modos vibracionales por estiramiento (*stretch*) de $O-H$ y $N-H$ [127]. El hidrógeno ligado al los carboxilos ($COOH$) llamado también de hidroxilo ($O-H$), típicamente se encuentra en torno a 3000 cm^{-1} [127, 128, 129, 130] y la frecuencia de vibración $O-H$ proveniente del $FeOOH$ está en torno de 3400 cm^{-1} [133].

² La forma abreviada del EDTA sódico es $Na_{4-x}H_xY$ o simplemente H_xY , con la designación de x como el número de protones ácidos enlazados a la molécula de EDTA.

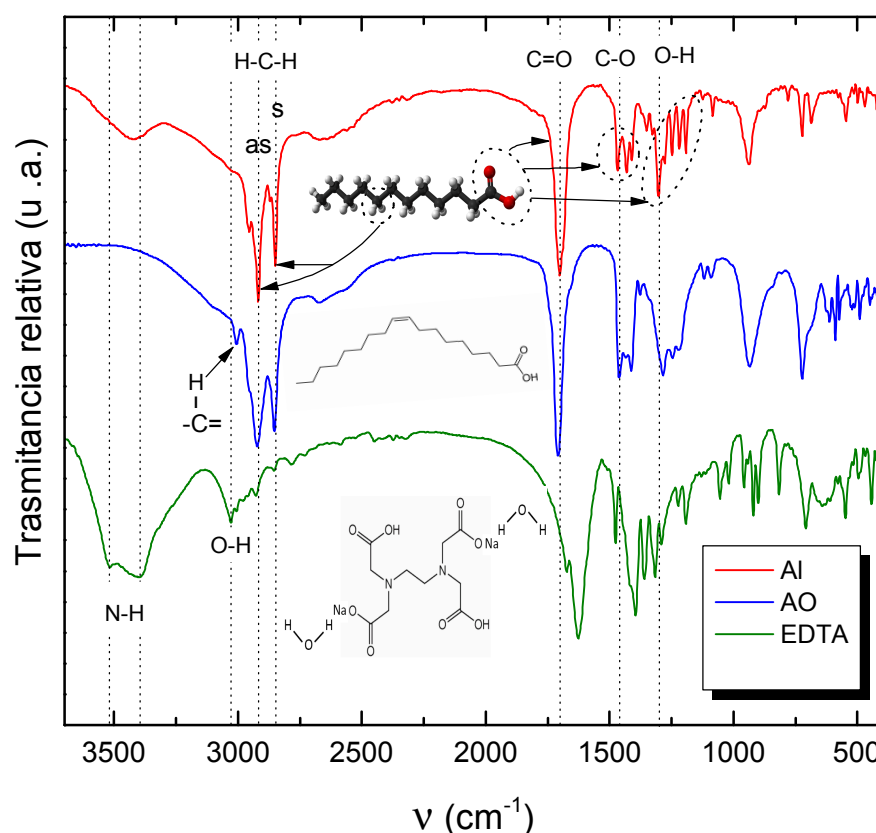


Figura 5.21: Espectros infrarojo para ácido laurico, ácido oleico y EDTA disodico.

En la Fig. 5.21, mas claramente en el espectro del H_2Y , quien tiene la fórmula química $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, podemos identificar 2 picos muy próximos correspondientes al $O-H$ en el modo vibracional por estiramiento (en adelante denominaremos como $\nu O-H$) con frecuencias de 3028 y 3005 cm^{-1} , estos corresponderían al hidroxilo y H_2O , respectivamente, ambos hace parte del H_2Y . En el misma región del espectro observamos 2 picos más, corridos hacia el rojo, con frecuencia de 3397 y 3518 cm^{-1} , estos corresponderían a los modos vibracionales $\nu N-H$. Este resultado concuerda con un estudio previo de H_2Y [131], en el que determinan que las bandas comprendidas entre 3500 y 3300 cm^{-1} son asignados a $\nu N-H$.

Tomando en cuenta estas referencias y analizando con más detalles el espectro de H_2Y y la muestra M1 (magnetita recubierta con EDTA), mostrado en la Fig. 5.22, podemos ver en el espectro de la muestra M1 un pico muy

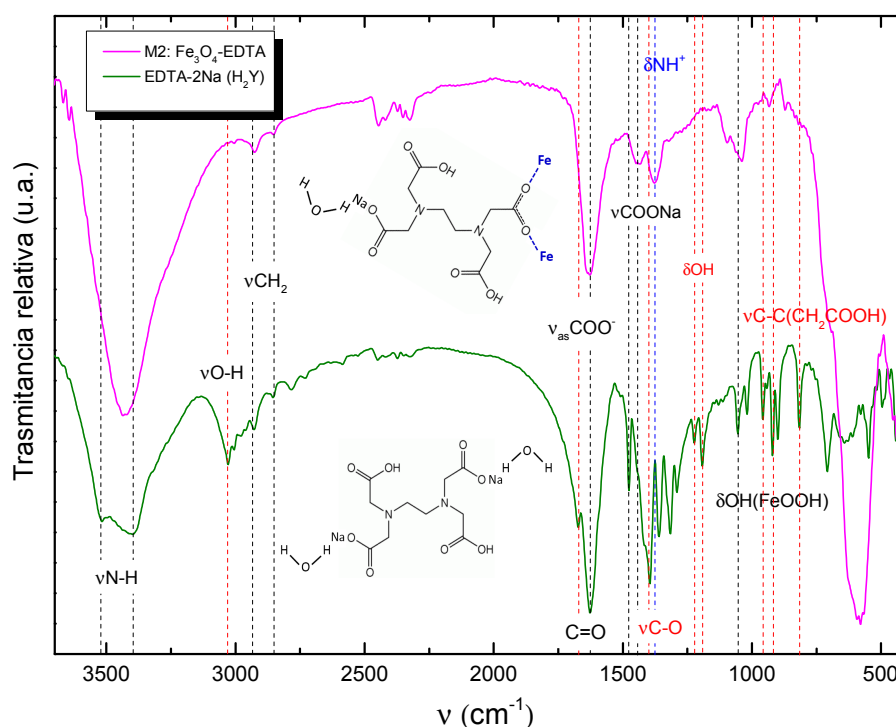


Figura 5.22: Espectro infrarrojo para M2 y H_2Y .

pronunciado y ancho el cual apantalla a los picos del $\nu N-H$. Este pico adicional probablemente corresponda a vibraciones por estiramiento del hidroxilo correspondiente a la ferrihidrita $FeOOH$ (en adelante representada como $\nu OH(FeOOH)$), mientras que el $\nu OH(COOH)$ desapareció por completo. Este resultado era esperado dado que el grupo carboxilo del H_2Y se debería ligar a las NPs de magnetita, para lo cual los hidrógenos son eliminados.

Los modos vibracionales $\nu OH(FeOOH)$ también se encontraron en los espectros de las muestras M0, M1, M2, M3 y M4 (ver Figs. 5.25, 5.23, 5.24 y cuadro 5.5). En todas ellas se presume la presencia de $FeOOH$. Inicialmente no esperábamos la presencia marcada de la ferrihidrita (a excepción de la muestra M0). La conclusión previa es que la camada externa de las NPs está formada de $FeOOH$. La ferrihidrita haría las veces de inter-mediador de la interacción y/o ligación entre el núcleo de magnetita y los carboxilos que en conjunto harían parte del recubrimiento. Probablemente no solamente los ácidos orgánicos estén ligados a la ferrihidrita como también el ethanol (quien también tiene un

un grupo hidroxilo). Esta ultima hipótesis podría ser confirmada por la presencia de vibraciones νCH_2 en torno de 2900 cm^{-1} que se observa en todos los espectros, como veremos mas adelante inclusive en el de magnetita pura (M1).

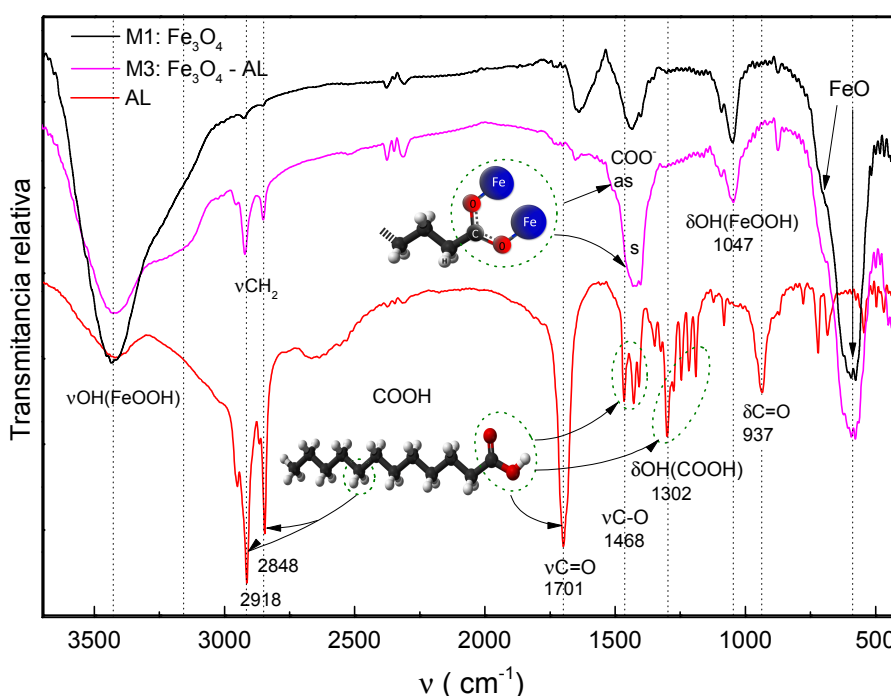


Figura 5.23: Espectros infrarrojo para magnetita Fe_3O_4 (negro), acido láurico (rojo) y Fe_3O_4 -AL (azul).

Región $3100\text{ a }2300\text{ cm}^{-1}$

En esta región del espectro de AL (ver Fig. 5.21), lado derecho, identificamos rápidamente las vibraciones por estiramiento correspondientes al H-C-H . Más exactamente en el modo antisimétrico ($\nu_{as}\text{CH}_2$) con 2918 cm^{-1} y simétrico ($\nu_s\text{CH}_2$) con 2848 cm^{-1} . En la misma figura, y en la misma región del espectro de AL, podemos notar también muy sutilmente los picos correspondiente a $\nu_{as}\text{CH}_3$ y $\nu_s\text{CH}_3$ en 2955 y 2870 cm^{-1} , respectivamente. Por otro lado, en la Fig. 5.21 en el espectro para AO vemos un pico adicional corrido hacia el rojo, en relación a CH_2 y CH_3 , con 3005 cm^{-1} este correspondería a $\nu\text{CH}(\text{H-C}=\text{C-H})$ o simplemente $\nu\text{CH}(\text{C}=\text{C})$. Los espectros de AO y AL son muy parecidos dado que las moléculas son similares, con la única diferencia que el AO presenta

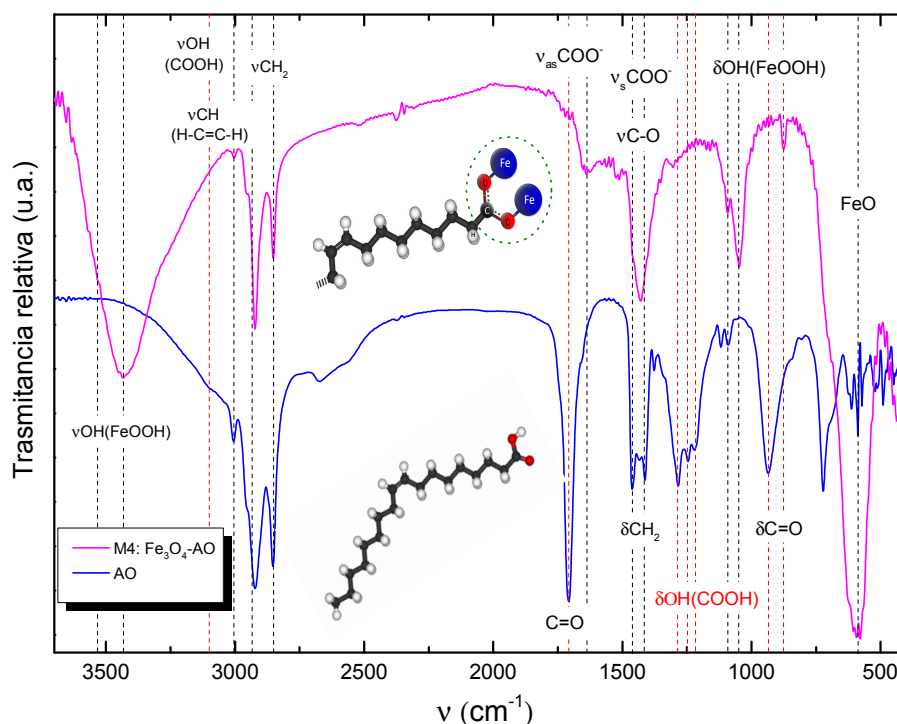


Figura 5.24: Espectro infrarrojo para M4 y ácido oleico.

una doble ligación $C = C$ entre el 9no y 10mo carbono de la cadena $H-C=C-H$, además de tener mas 4 terminaciones CH_2 .

La vibraciones $\nu_{as;s}CH_2$ también puede ser observadas claramente en los espectros de las muestras M3 y M4, y en menor proporción en M2, M0 y M1. Por otro lado, vemos que las frecuencias de vibración νCH_2 de M2, M3 y M4 no se alteraron en relación a sus respectivos ácidos orgánicos puros (ver cuadro 5.5). Esto muestra que esta parte de la molécula es neutra y no se degradan o reaccionan en el proceso de síntesis y caracterización. Adicionalmente, hemos notado que fueron adsorbidos moléculas de CH_2 en las muestras M0 y M1. Considerando que durante el proceso de lavado fue usado ethanol (CH_3CH_2OH) este puede haberse adherido débilmente a la superficie de las NPs de magnetita a través de la ferrihidrita, está hipótesis es valida dado que el ethanol posee un grupo funcional hidroxilo.

Por otro lado, en casi todas las muestras se puede observar una pequeña señal de vibraciones correspondiente a CO_2 con 2313, 2349 y 2376 cm^{-1} . Las

Cuadro 5.5: Asignaciones de las frecuencias o bandas vibracionales en cm^{-1} a varios tipos de enlaces químicos, obtenidas de los espectros infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Enlace	EDTA	AL	AO	M0	M1	M2	M3	M4
νNH	3397; 3518							
νOH	3028		3097					
$\nu CH(C=C)$	3005		3005					
$\nu_{as;s}CH_3$				2922; 2870				3005
$\nu_{as}CH_2$		2918	2922	2926	2924	2924	2920	2922
ν_sCH_2		2853	2853	2853	2850	2850	2853	2853
$\nu C=O$	1674; 1626	1701	1707					
$\nu C-O$	1396	1410; 1430	1462; 1434					
ν_sCOO^-				1636	1635			1631
$\nu_{as}COO^-$				1440; 1384	1431			1430
$\delta OH(COOH)$	1192	1192; 1248	1284; 1244					
$\delta OH(H_2O)$	1224							
$\delta OH(FeOOH)$				1093; 1037	1092; 1049	1095; 1040	1091; 1047	1092; 1047
$\delta C=O$	1055; 1018	937	935					
$Fe-O$				724; 611; 569	590; 698	590; 704	590; 704	590; 709
$\nu OH(FeOOH)$			3097	3433	3433	3429	3423	3435

moléculas de CO_2 deben haber sido absorbidos del aire, posiblemente en el proceso de secado y los proceso de manipulación de las muestras antes y durante las medidas TFIR.

Región 2300 a 1200 cm^{-1}

En esta región de frecuencias están contenidas muchas vibraciones, por lo que en muchos de los casos se presentan sobrepuestas, principalmente abajo de 1800 cm^{-1} . En esta región se presentan con mas ocurrencia los llamados

desdoblamientos vibracionales o sobretonos. Cuanto mas compleja sea la molécula mas complicada serán los espectros en el rango bajas frecuencias. Por ejemplo, si observamos el espectro del H_2Y , este es mucho mas compleja en la zona de bajas frecuencias comparados con las de AL y AO y aún mas notorio en relación a M1 (ver Figs. 5.21 y 5.25).

La característica más resaltante en los espectros de los compuestos H_2Y , AL y AO, son las atribuidas al grupo carboxilo porque esas son las bandas más intensas en el rango infrarrojo medio (ver Fig. 5.21). De acuerdo con el trabajo de Chapman *et al.* [126], el enlace de hidrógeno tiene un impacto en la frecuencia del grupo carboxilo. El enlace de hidrógeno tiende a disminuir la frecuencia de la vibración de carbonilo ($C=O$) de los grupos ácido carboxílicos libres y aumentar la frecuencia de la vibración de estiramiento antisimétrico carboxilato [126]. El rango típico de ácidos carboxílicos alifáticos saturados está entre 1725 y 1700 cm^{-1} [127].

En el espectro de AL (ver Fig. 5.21) vemos las vibraciones correspondientes al grupo carboxilo ($COOH$) entre 1800 y 1100 cm^{-1} . En este rango identificamos el grupo funcional carbonilo $\nu C=O$ en el modo estiramiento con 1701 cm^{-1} . Este pico, centrado 1701 cm^{-1} , en realidad está compuesta por 4 picos con 1685 , 1701 , 1716 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} , obtenidos realizando una deconvolución, estos resultados están en acuerdo con los resultados de Weng Shifu *et al.* [134]. Para el grupo funcional $\nu C-O$, tenemos 3 modos con 1410 , 1429 y 1468 cm^{-1} , y para $\delta O-H$ con 5 modos vibracionales por flexion o tijereta, con 1192 , 1219 , 1248 , 1277 y 1302 cm^{-1} . Adicionalmente, vemos 3 vibraciones no muy bien definidos, que corresponderían también al $COOH$, con 1327 , 1350 y 1371 cm^{-1} .

En la Fig. 5.23 mostramos los espectros vibracionales para las muestras M1, M3 y AL. En el espectro de M3, en relación al de AL, vemos que la vibración correspondiente al carbonilo ($C=O$) desapareció completamente, en su lugar aparecen 2 nuevas vibraciones, con un grande ancho de linea, centrados en 1633 y 1439 cm^{-1} , que corresponderían a las vibraciones del carboxilato $\nu_s COO^-$ y $\nu_{as} COO^-$, respectivamente. Estas mismas vibraciones también fue-

ron observados en las muestras M4 (1635, 1430 cm^{-1}), M1 (1635, 1431 cm^{-1}), así como también en M0 (con 1636, 1440 y 1384 cm^{-1}). En este último, así como en M1, el carboxilato (COO^-) debe provenir de la ligación y/o adsorción del EDTA en la ferrihidrita y el ethanol en la superficie de las NPs de la magnetita, respectivamente.

En la Fig. 5.22, se muestran los espectros de H_2Y y M2, en los que se identifican dos bandas en la región correspondiente al carboxilo. Para H_2Y claramente observamos los 2 picos, una de ellas asignada a los carboxilos que contienen hidroxilos (OH) con 1672 cm^{-1} y el otro a los carboxilos ionizados ó que contienen $\text{O} - \text{Na}$ (1626 cm^{-1}) y/o viceversa. Estas vibraciones en el H_2Y no quedaron claramente definidas porque esta molécula contiene 4 grupos carboxilos y muchas de estas terminaciones, principalmente los hidroxilos, eventualmente interactúan con el nitrógeno amínico, de su propia cadena (N-H).

Estas 2 bandas correspondientes a los carboxilos del H_2Y están desplazadas en $\approx 52 \text{ cm}^{-1}$ en relación a los COOH de AL y AO (con una sola banda 1701 cm^{-1}). Lo cual sugiere que es debido al intercambio de protones entre el COOH y el nitrógeno amínico, creando una estructura de ion híbrido asimétrico de EDTA [132, 131, 130]. Como descrito en la referencia anterior, en la estructura del H_2Y dos grupos carboxilo están unido a dos grupos NH^+ mediante un puente de hidrógeno, mientras que los otros dos grupos carboxilo siguen ionizados o ligados a Na y/o $\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Región 1200 a 500 cm^{-1}

A menor frecuencia de la radiación IR se activan o se excitan los desdoblamientos vibracionales o sobretonos así como las rotaciones moleculares. Por otro lado en esta zona se identificaron claramente las vibraciones asociadas al Fe-O . En la Fig. 5.25, en el espectro TFIR para la muestra M1 (magnetita sin recubrimiento) vemos 2 vibraciones muy cercanas entre ellas con 590 y 715 cm^{-1} correspondientes a Fe-O . En el espectro de M1, también observamos las vibraciones asociadas a Fe-O , pero en este caso podemos notar 3 vibraciones con 569, 724 y 611 cm^{-1} . En esta muestra era esperado una pequeña diferencia en

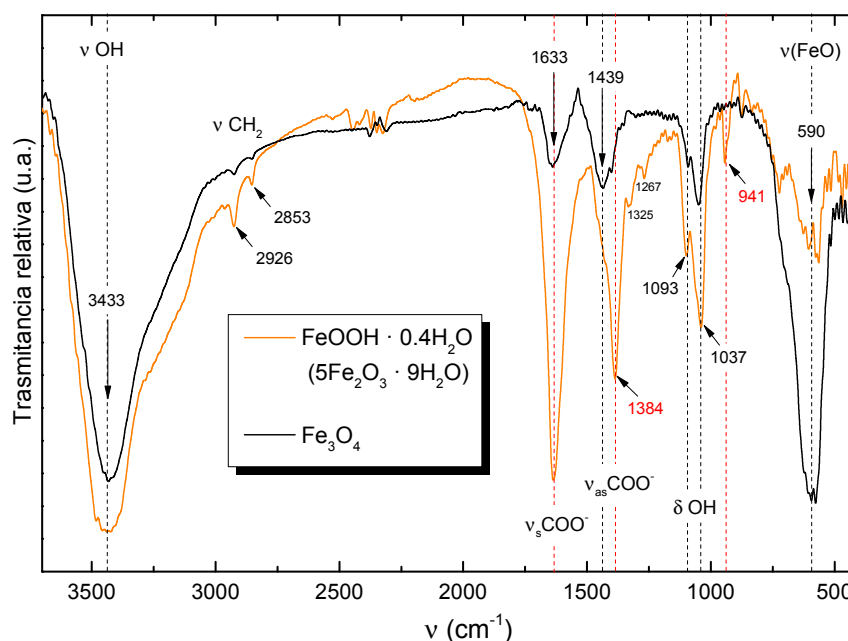


Figura 5.25: Espectros infrarrojo para las muestras M1 (magnetita, Fe_3O_4) y M0 (ferrihidrita; $\text{FeOOH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$).

las vibraciones del Fe-O en relación a M1, dado que esta muestra es ferrihidrita $\text{FeOOH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$.

En los espectro de las muestras M2, M3 y M4, que contienen núcleos de magnetita, también podemos observar claramente la presencia de las vibraciones asociadas al FeO con 590 y 704 cm^{-1} (ver cuadro 5.5).

5.6. Análisis de termogravimetría (TGA)

El análisis de TGA, básicamente fue realizado para conocer la estabilidad térmica del recubrimiento de las NPs con las moléculas orgánicas (ácido láurico, ácido oleico y EDTA) así como el número de moléculas adheridas a la superficie de las NPs (n). En la Fig. 5.26 mostramos el análisis TGA para las muestras M1, M3 y M4. Del cual vemos, principalmente en las muestras M3 y M4, una descomposición (carbonización) completa de la parte orgánica en torno de 450°C . En la muestras M1, M3 y M4 hubo una pérdida de masa total de 5.2, 21 y 22 %, respectivamente.

En el caso de la muestra M1, este tiene una pérdida de mas total de 5.2%,

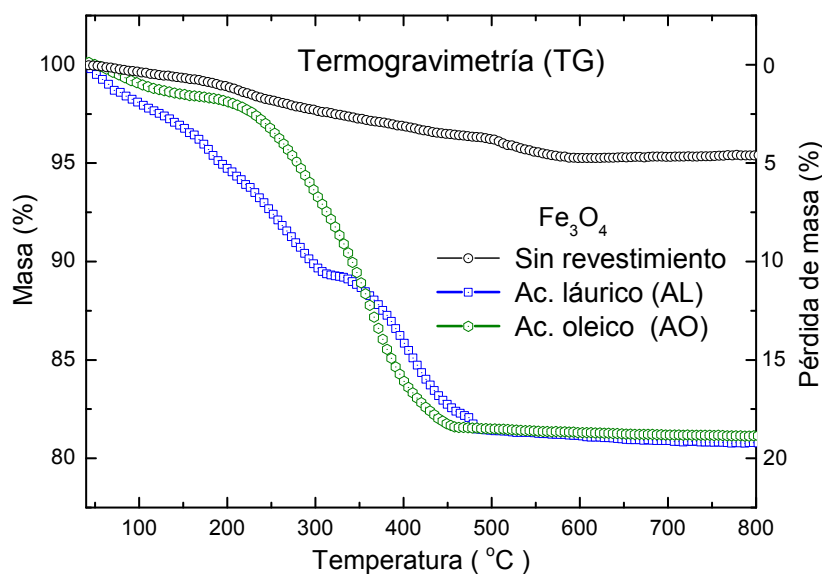


Figura 5.26: Análisis de termogravimetría y/o pérdida de masas para magnetita Fe_3O_4 , puro (negro) y revestida de ácido láurico (azul) y ácido oleico (verde).

valor significativo. Dado que que esta muestra es de magnetita sin recubrimiento, inicialmente no era esperado tal pérdida de masa. Sin embargo, como fue mostrado en el análisis FTIR de M1, en esta muestra, se mostró que hubo adsorción de ethanol en la superficie de las NPs así como también la formación de una fina camada superficial de $FeOOH$. Por lo que probablemente tal pérdida de masa sea, principalmente, correspondiente al ethanol. Por lo tanto, con el análisis el TGA confirmamos una vez más la presencia significativa de moléculas orgánicas adsorbidos en la superficie de las NPs. Adicionalmente, en esta pérdida de masa total debe haber contribución también de las moléculas de CO_2 . Dado que también fue mostrada la presencia de estas moléculas a través de análisis de los espectros FTIR.

Por otro lado, teniendo en cuenta la pérdida total de masa, asumiendo que esta pérdida solamente corresponde a las moléculas orgánicas, podemos calcular el número de moléculas (en adelante denominaremos ligandos) que componen la camada de recubrimiento de las NPs. En este caso para las muestras M3 y M4, dado que para estas muestras conocemos *a priori* así como por las medidas TRIF qué moléculas componen la camada de recubrimiento.

Para el cálculo del número de ligandos (n) en la superficie de las NPs tomaremos en cuenta lo siguiente: m_2 como la masa total de las moléculas orgánicas ligadas a una nanopartícula (NP), los cuales fueron perdidos durante la carbonización TGA; m_1 la masa de la NP y p el porcentaje de masa m_2 perdida. En el caso particular de nuestras muestras (en primera aproximación) este valor corresponde exclusivamente a las moléculas ligadas a la NP, con esto se cumple la siguiente relación

$$\frac{m_2}{m_1 + m_2} \times 100 = p \quad (5.1)$$

Para m_1 usaremos la relación $m_1 = \rho_1 \times V_1$; donde $V_1 = \pi D^3/6$ y D es el diámetro de la NP. Para m_2 usaremos la relación $m_2 = n \bar{M}_2 \cdot 6,023 \cdot 10^{-23}$ g, donde \bar{M}_2 es la masa molecular de m_2 expresada en gramos. También tomaremos en consideración la relación $1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$ y para el cálculo de m_1 usaremos la densidad expresada en g/cm^3 . Tomando en cuenta todo esto obtenemos la fórmula para calcular el número de ligandos

$$n = \frac{\pi \times \rho_1 \times D^3 \times p \times 6,022 \times 10^{23}}{6 \times \bar{M}_2 (100 - p)} \quad (5.2)$$

Considerando que $\bar{M}_2 = 200,3178$ y $282,4614$ g/mol para ácido láurico y ácido oleico, respectivamente, densidad de la magnetita $\rho_1 = 5,17 \text{ g/cm}^3$, usando un diámetro medio de las NPs de $D = 9,7 \text{ nm}$, para ambas muestras, obtenidos por DRX y TEM. Realizamos los cálculos de n para las muestras M3 y M4, usando la Eq. 5.2 los cuales se muestran en el cuadro 5.6.

Cuadro 5.6: Valores del porcentaje de masa perdida p (obtenida por TGA), diámetro medio de las NPs (D) en nm, superficie en m^2/g y número de ligandos por NP (n).

Muestra	Partícula funcionalizada	D (nm)	% de masa perdida (p)	Superficie (m^2/g)	No. de ligandos (n)
M3	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AL}$	9.7	21	119.4	1974
M4	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AO}$	9.7*	22	119.4	1486

* El valor de diámetro medio para las NPs de M4 fue asumida similar al de las NPs de la muestra M3, para efectos de cálculo de superficie por gramo y número de ligandos.

Finalmente, también fue calculado la masa y el área superficie de las NPs, la superficie efectiva o activa de las NPs se expresa en metros cuadrados por gramo (m^2/g). Para ello fue usada las relaciones $m_2 = \rho \times V_1$ y $S_{NP} = \pi D^2$. Para efectos de aproximación, nuevamente consideraremos que las NPs de las muestras M3 y M4 tiene le mismo tamaño medio ($D = 9,7 \text{ nm}$). Con lo cual tenemos que $m_2 = 2,47 \times 10^{-18} \text{ g}$ y $S_{NP} = 2,95 \times 10^{-16} \text{ m}^2$, usando estos resultados calculamos el área superficial por gramo de muestra para M3 y M4, mostrados en el cuadro 5.6.

Como podemos notar en el cuadro anterior, el número total de moléculas de AL funcionalizadas o ligadas a la superficie de una única NP de magnetita en la muestra M3 es mayor al número de moléculas de AO de la muestra M4. En media este valor es ≈ 488 moléculas más. En este caso tomando en cuenta que la forma de la molécula de AO no es lineal este tendría una menor compactación par ser acomodados en la superficie de las NPs, por lo que es razonable que el numero de moléculas por NP disminuya en relación al número de moléculas de AL, los cuales son lineales (ver Fig 5.1).

Los resultados de número de ligandos y superficie efectiva están de acuerdo con los obtenidos por Cynthia *et al.* [135].

6

Conclusiones y Perspectivas

La síntesis de las nanopartículas (NPs) de magnetita usando el método de co-precipitación de sales férricos y ferrosos en medio básico, en esta primera etapa de la funcionalización, fue la mas adecuada. Dado el bajo costo de producción así como el uso de un instrumental básico, principalmente, motivaron la elección de este método de síntesis. Las muestras obtenidas fueron caracterizados con las técnicas: difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia Mössbauer (MS), magnetometría de muestra vibrante (VSM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). De los resultados mostraron que se obtuvo NPs entre 9 y 11 nm de diámetro recubiertos por ácido láurico (AL), oleico (AO) y etilendiamino tetraacético (EDTA).

El análisis DRX de las muestras M1 y M3 mostró que estas tienen estructura spinel con parámetro de red de 8.38 y 8.37 Å, y diámetro medio D de las partículas (NPs) de 11.8 y 9.7 nm, respectivamente. En complemento a esto, la imagen TEM de la muestra M2 mostró un parámetro de red de 8.9 Å y $D = 10.07$ nm.

Las medidas de MS obtenidas a 300 K mostraron que las NPs en las muestras M3 y M4 son mayoritariamente superparamagnéticas (SPs), desde el punto de vista de esta técnica, mientras que las NPs de la muestra M2 son moderadamente SPs y en la muestra M1 las NPs mayoritariamente están bloqueadas y finalmente para la muestra M0 se mostró que este es paramagnético. De la

medida obtenida a 4 K, para la muestra M3, mostramos que a esta temperatura las NPs están completamente bloqueados mostrando un espectro (sexteto) típicamente de magnetita, con 2 sub-espectros bien definidos, donde cada uno de ellos corresponden a los Fe^{2+} en los sitios tetraédricos y Fe^{3+} en los sitios octaédricos.

Las medidas de VSM complementaron a las medidas de MS. La medida $M \times H$ de la muestra M3, obtenida a 300 K, mostró una curva típica de un material superparamagnético con una forma tipo Langevin. Sin embargo la medida obtenida a 5 K mostró una curva de histéresis bien definida, característico de materiales ferromagnéticos o bloqueados. De la medida a 5 K obtenemos la magnetización de saturación $M_S = 60$ emu/g. De la medida de susceptibilidad obtuvimos que $T_B = 158$ K.

Las medidas XPS mostraron claramente que nuestras NPs contienen Fe^{3+} y Fe^{2+} en la proporción de 2:1, respectivamente. Con estos resultados y las medidas de DRX, TEM, MS y VSM se concluye que efectivamente tenemos NPs de magnetita.

Con las medidas de FTIR se estudiaron la naturaleza de las moléculas funcionalizadas y como estas están adheridos o acoplados sobre la superficie de las NPs, así como de la interface entre ellas. A partir de los espectros FTIR de las muestras M3 y M4, fue mostrado claramente que las moléculas de AL y AO están químicamente ligados a la superficie de las NPs. Dado que las vibraciones del carbonilo ($C=O$) correspondiente al grupo carboxilo ($COOH$), tanto de AL y AO, desaparecen por completo en los espectros FTIR de las muestras M3 y M4, comparadas con las de AL y AO puro. En el caso del recubrimiento con EDTA (muestra M2), la señal del carbonilo en el espectro de M2 no desaparece por completo, solo disminuye un poco, lo que nos muestra que solo una o dos, de los cuatro grupos carboxilos que contiene el EDTA se adhieren a las NPs. El análisis FTIR también mostró que todas las muestras contienen ferrihidrita ($FeOOH$). En el caso de M0 en su totalidad es ferrihidrita. En las muestras M1-M4 todos indican presencia de ferrihidrita, probablemente es la camada externa de las NPs, el cual vendría a ser la interface entre las moléculas

funcionalizantes y el núcleo de magnetita.

Finalmente a partir de las medidas TGA logramos determinar la pérdida total de material orgánico de las muestras, el cual correspondería principalmente de las moléculas funcionalizadas. Y a partir del cual y tomando en consideración el tamaño promedio de las NPs, obtenidos de DRX y TEM, calculamos el número total de moléculas funcionalizadas o ligandos por partícula para las muestras M3 y M4 los cuales fueron 1974 y 1486, respectivamente. También se calculó el área superficial activa o que contiene las moléculas funcionalizados o ligandos el cual fue de $119.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Perspectivas

Con estos resultados mostramos que es posible producir NPs funcionalizadas, con moléculas orgánicas, usando una infraestructura básica y con un bajo costo de producción. Dentro de las perspectivas está continuar con la preparación y optimización de los procesos de síntesis. Para el caso de las aplicaciones en el campo de la remediación ambiental, en que es muy importante el bajo costo de producción, pretendemos optimizar los procesos de síntesis en condiciones de temperatura y atmósfera de ambiente con la finalidad de lograr cantidades industriales a un buen costo beneficio. Para este fin el método de co-precipitación parece ser la mejor la mejor opción.

Para las NPs que puedan ser usadas en aplicaciones biomédicas, como por ejemplo, en la terapia de hipertermia para combatir tumores y/o células cancerígenas, como marcadores para obtención de imágenes o como transportadores de fármacos, se requiere un control mas exhaustivo de la distribución de tamaño así como un índice muy bajo de la toxicidad del producto final. Para ello se realizará una mayor revisión y optimización del método de síntesis de co-precipitación así como los otros métodos descritos brevemente en este trabajo.

Así como el uso de otras moléculas para el revestimiento inicial y estos ser usados para ligar otras moléculas con funciones más específicas y logra el fin determinado en cada campo de aplicación.

A

Apéndice

A.1. Spin, Distribución de Electrones y Números Cuánticos

A.1.1. Spin Electrónico

El momento magnético intrínseco del electrón o simplemente spin del electrón, fue descubierto en 1921 por los físicos alemanes Otto Stern y Walther Gerlach, mediante el famoso experimento llamado de experimento Stern-Gerlach ver fig. A.1.

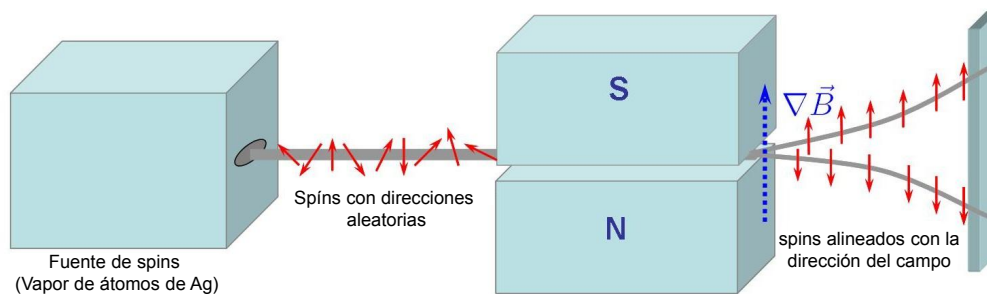


Figura A.1: Diseño esquemático del experimento Stern-Gerlach.

Dos electrones con spins en direcciones opuestas esto es *spins antiparalelos*. Los átomos que poseen uno o mas electrones desapareados son débilmente atraídas en un campo magnético. Estos átomos son llamadas *paramagnéticas*. Aquellas que o poseen electrones desapareados, no siendo, por tanto, atraídas en un campo magnético, son llamadas *diamagnéticas*, en estos materiales el campo es repelido. La intensidad da atracción depende del número de electrones desapareados en el material y del acoplamiento paralelo entre eles.

A.1.2. Distribución de electrones en el átomo

Orbitales: Los orbitales corresponden a regiones del átomo con mayor probabilidad de encontrar un determinado electrón, relacionado también con la distribución de densidades de carga electrónica. Cada orbital acomoda un máximo dos electrones, determinados por el principio de exclusión de Pauli, entonces cuando dos electrones ocupan un mismo orbital son llamados de apareados.

Sub-camadas o subniveles de energía: Los orbitales en un átomo son agrupados en subniveles y, en la ausencia del campo cristalino o algún campo magnético externo, todos los orbitales de un mismo subnivel tienen la misma energía. Un átomo en el estado fundamental presenta cuatro tipos de subniveles, designados por las letras *s*, *p*, *d* e *f*, los cuales contienen 1, 3, 5 e 7 orbitales, respectivamente.

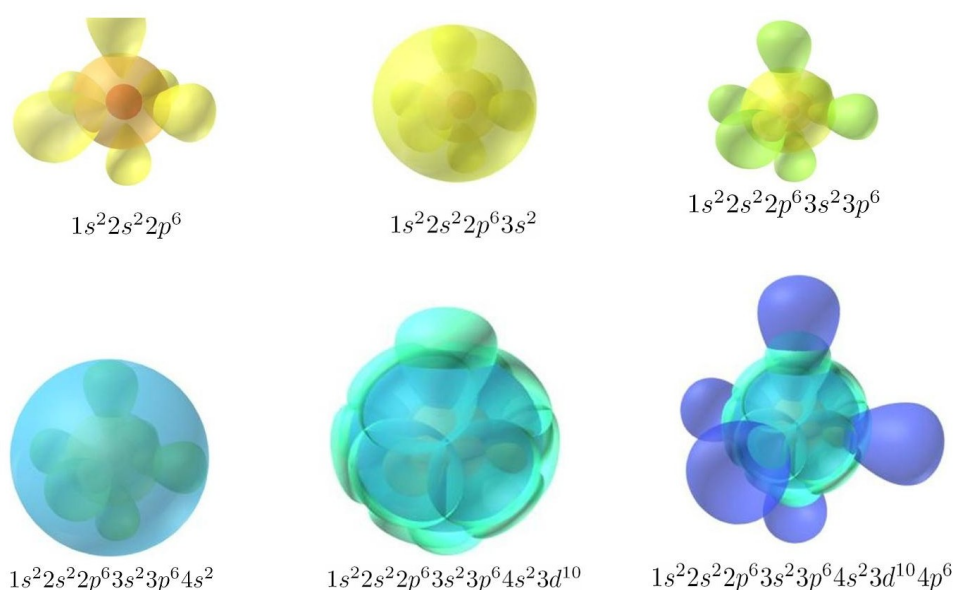


Figura A.2: Distribución espacial de los orbitales electrónicos.

Camadas o niveles de energía: Un agrupamiento de subniveles forma un nivel de energía. Los niveles de energía son enumeradas en función de la energía, 1, 2, 3, 4, 5, ..., también pueden ser representadas por las letras, K, L, M, N.

A.1.3. Números cuánticos

Para designar el nivel de energía, subnivel y el orbital de un electrón, se puede utilizar también los números cuánticos. Esos números identifican cada electrón del átomo, sin embargo, no existen dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos (*principio de exclusión de Pauli*).

Número cuántico principal (n): El número cuántico principal, representado por n , indica la camada o nivel de energía de uno o mas electrones, y solo puede asumir valores enteros y positivos.

Número cuántico secundario o azimutal (l): El número cuántico azimutal, representado por l , especifica el subnivel de energía y por ende la forma do orbital. Este puede asumir los valores 0, 1, 2 e 3, correspondientes a los subniveles s, p, d, f .

Número cuántico magnético (m_l): El número cuántico magnético, representado por m_l , provee informaciones sobre la orientación de un orbital en el espacio. Este puede asumir valores enteros de $+l$ a $-l$. Por ejemplo, para el subnivel d ($l = 2$), m puede ser igual a $-2, -1, 0, +1$ y $+2$, cinco valores que corresponden a los cinco orbitales del subnivel d .

Número cuántico spin (m_s): El número cuántico spin, representado por m_s , especifica el spin del electrón y posee valores de $+1/2$ y $-1/2$.

A.2. Origen del Magnetismo en la Materia

Desde la época d los griegos con o descubrimiento da magnetita por *Magnus*¹ hasta la actualidad fueron ampliamente utilizado en los diseños de dispositivos encaminados al aprovechamiento de este fenómeno, una de las aplicaciones mas conocidas en la antigüedad, es la brújula². El desempeño un papel fundamental en la navegación, posteriormente no siglo XIX; el danés Oersted demostró que los efectos producidos por los imanes podría ser generado por

¹Magnus era un pastor que tenia un bastón de hierro el cual se quedó pegado a una roca compuesta de magnetita, esto ocurrió en la región de Magnesia en Grecia.

²Los registros mas antiguos del uso de brújulas rústicas, hechas de Lodestone hecho por lo chinos, datan de 2700 A.C. aproximadamente

una corriente eléctrica, estableciendo así las bases para una de las áreas mas bellas de la física: *El Eletromagnetismo*. Después del desarrollo de esta área en la física las aplicaciones se fueron sofisticando cada vez más, como por ejemplo en los equipos para la generación de energía eléctrica, motores, dispositivos en los aparatos de comunicación, etc. y en la actualidad en las aplicaciones en el área de la nanotecnología los materiales magnéticos y mas específicamente las nanopartículas magnéticas juegan un papel fundamental.

Después de las descubiertas de de Oersted creció el interés de los físicos por la explicación del magnetismo en la materia. Inicialmente se pensó que los imanes, por ejemplo, eran generados por corrientes microscópicas dentro de la materia, de existir en la realidad tendría que ser de carácter atómico y de intensidad muy elevada. Hoy sabemos que ese modelo de corrientes atómicas solo podría ser útil como analogía en el desarrollo una imagen fenomenológica; posteriormente cuando evolucionó el pensamiento el magnetismo se asoció a la rotación"de do electrones (asociado al su spin) el qual también se usa solo como imagen intuitiva.

A.2.1. Magnetismo débil inducido

En general cuando es aplicado un campo magnético en cualquier material es inducido en el una magnetización microscópica la cual depende intrínsecamente de la temperatura; siendo caracterizada cuantitativamente por el vector \vec{M} , definido como o momento magnético da unidad de volume do material (también se puede definir como magnetización por unidad de masa o mol); estas dos últimas son preferidas cuando son empleadas las unidades CGS, siendo sus unidades en el sistema internacional las mismas que las de campo externo H em A/m , ver otras conversiones de unidades magnéticas en el cuadro A.2). Todos los materiales se magnetizan com mayor o menor intensidad; en la mayoría de las situaciones, la magnetización adquirida es menor frente al que tendría si todos los momentos magnéticos asociados a los átomos se alinieran al H_z , en esta situación en ausencia de la interacción magnética entre los átomos, la magnetización M_z coincide con H_z y se define como el

producto del número de átomos(o partículas) por unidad de volumen n por el valor medio de la componente del momento magnético en la dirección z , $\langle m_z \rangle$, a temperatura T y campo aplicado H

$$M_z = n \langle m_z \rangle_{T,B} \quad (\text{A.1})$$

sería de la orden de $n\mu_B$, siendo n la densidad atómica o el número de átomos por unidad de volume. Experimentalmente es mostrado que a magnetización adquirida en estos materiales es lineal con el campo externo H

A.2.2. Orden magnética, interacción de intercambio

Acoplamiento Russell-Saunders, reglas de Hund:

Las reglas de Hund establecen la forma como se distribuyen los estados electrónicos en los orbitales atómicos.

El conjunto de electrons tiene números cuánticos n y l identificado por los valores permitidos de m_l y m_s de acuerdo con el número de electrones en el orbital, por ejemplo, para electrones del orbital $3d$, tenemos $l = 2$, $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ y $m_s = 1/2, -1/2$; en este orbital caben como máximo $N = 10$ electrones, eles están distribuidos de manera diferente para cada valor de N .

O momento angular de spin está dado por:

$$|S| = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad S_z = \hbar M_S, \quad M_S = S, S-1, \dots, -(S-1), -S \quad (\text{A.2})$$

donde S es obtenido como $\sum m_s$ sobre todo los electrones con valores de m_s asignados individualmente.

O momento angular orbital está dado por:

$$|L| = \hbar \sqrt{L(L+1)}, \quad L_z = \hbar M_L, \quad M_L = L, L-1, \dots, -(L-1), -L \quad (\text{A.3})$$

donde $L = \sum m_l$ con valores individuales de m_l asignados individualmente.

El momento orbital atómico y momento de spin no se comportan independientemente, ellos tienen em un acoplamiento spin-órbita extrínseco. O momento angular atómico total es caracterizada por el número cuántico J , ver Fig. A.3:

$$|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad J_z = \hbar M_J, \quad M_J = J, J-1, \dots, -(J-1), -J \quad (\text{A.4})$$

donde en el estado base J está dada por:

$$\begin{aligned} J &= L + S && \text{camada mas de la mitad llena} \\ J &= L - S && \text{camada menos de la mitad llena} \end{aligned}$$

por tanto

$$\mu = g_J \beta \sqrt{J(J+1)} = p \beta \quad \text{donde} \quad p = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{A.5})$$

con

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{A.6})$$

donde p es el número efectivo de magnetons de Borh predicho, que por convención, experimentalmente es utilizado p_e , que es derivado de las medidas de susceptibilidad, ver algunos ejemplos en el cuadro [A.1](#)

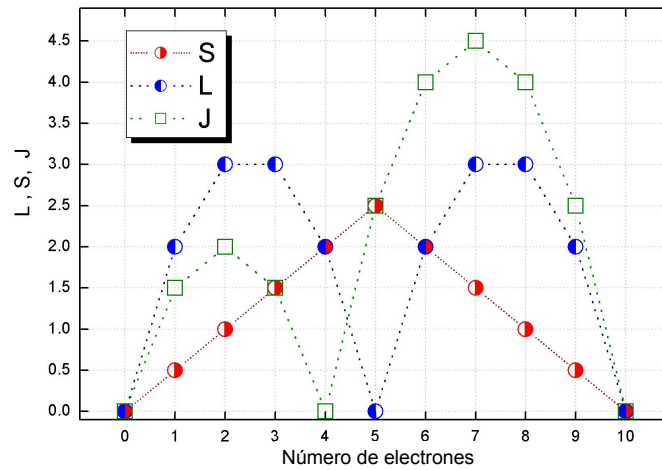


Figura A.3: Valores de la regla de Hund para electrones de la camada $3d$, $S(\dots\bullet\bullet\bullet)$, $L(\dots\bullet\bullet\bullet)$ y $J(\dots\Box\Box\Box)$, donde $J = L + S$, para camadas mas de la mitad llena y $J = L - S$, para camadas menos de la mitad llena.

Vemos en cuadro A.1 que los valores de p_e están lejos de p , para los iones del grupo $3d$ en los cristales, es decir sujetos a un campo cristalino, una mejor correlación es obtenida para $p_e = 2\sqrt{S(S+1)}$; y razonablemente $p_e \approx p$ para iones $4f$. Esto no necesariamente implica que el acoplamiento Russell-Saunders no es apropiado. A pesar de tales complicaciones la regla de $p_e = 2\sqrt{S(S+1)}$ *spin-solo*, es una razonable primera aproximación para iones $3d$.

Cuadro A.1: Configuraciones electrónicas, números cuánticos, momentos magnéticos para átomos aislados o iones, términos en el estado fundamental a temperatura de ambiente.

Iones (átomos)	Configuraciones	S	L	J	p	p_e
Ca	$4s^2$	0	0	0	0	(diamag.)
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Cr	$3d^5 4s$	2	0		0	4.9
$\text{Cr}^{2+}(\text{Mn}^{4+})$	$3d^4$	2	2	0	0	4.9
Mn	$3d^5 4s^2$	5/2	0	5/2	5.92	5.9
$\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$	$3d^5$	5/2	0	5/2	5.92	5.9
Fe	$3d^6 4s^2$	2	2	4	6.7	5.4
$\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{3+})$	$3d^6$	2	2	4	6.7	5.4
Co	$3d^7 4s^2$	3/2	3	9/2	6.64	4.8
$\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{3+})$	$3d^7$	3/2	3	9/2	6.64	4.8
Ni	$3d^9 4s$	1	2		5.59	3.2
Ni^{2+}	$3d^8$	1	3	4	5.59	3.2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\text{Zn}^{2+}(\text{Cu}^+)$	$3d^{10}$	0	0		0	diamag.)

En materiales ordenados ferromagnéticamente a $T \rightarrow 0$ o para temperaturas abajo de la temperatura de Curie, donde los spins están alineados espontáneamente en el mayor grado posible, correspondiente a $S = |M_S|$, la componente de momento magnético por ion es simplemente.

$$\mu_z = -g_e \frac{e}{2m} \hbar M_S \equiv 2\beta S = 2\beta |M_S| = n\beta \quad (\text{A.7})$$

donde n es el número de electrones desapareados, en las medidas experimentales es considerado un n_e , número efectivo de electrones desapareados, este número efectivo básicamente cambia con el cambio del entorno del ion.

Cuadro A.2: Algunas unidades magnéticas.

Cantidad	Símbolo	Gausiana cgs emu ^a	&	factor de con- versión, C ^b	SI & racional- izado mks ^c
Intensidad de cam- po magnético, fuerza magnetizante	H	oersted (Oe), ^d Gb/cm		$10^3/4\pi$	A/m ^e
Magnetización (volumen) ^f	M	emu/cm ³ , ^g		10^3	A/m
Magnetización (volu- men)	$4\pi M$	G		$10^3/4\pi$	A/m
Polarización magné- tica, intensidad de magnetización	J, I	emu/cm ³		$4\pi \times 10^{-4}$	T, Wb/m ² , ^h
Magnetización (masa)	σ, M	emu/cm		1; $4\pi \times 10^{-7}$	Am ² /kg; Wb m/kg
Momento magnético	m	emu, erg/G		$4\pi \times 10^{-3}$	Am ² , joule por tesla (J/T)
Susceptibilidad (volumen)	χ, κ	adimensional, emu/cm ³		4π	adimensional
Susceptibilidad (ma- sa)	χ_ρ, κ_ρ	cm ³ /g, emu/g		$4\pi \times 10^{-3}$	m ³ /kg
Susceptibilidad (mo- lar)	χ_m, κ_{mol}	cm ³ /mol, emu/mol		$4\pi \times 10^{-6}$	m ³ /mol

a. Unidades gaussianas y cgs emu tiene mas mismas propiedades magnéticas. La relación que define es $B = H + 4\pi M$. b. Multiplicar un número en unidades gaussianas por C para convertir este a SI (p. ej. $1\text{G} \times 10^{-4} \text{ T/G} = 10^{-4}\text{T}$)

c. SI (sistema internacional de unidades)

A.3. Espectroscopía Mössbauer

A.3.1. Corrimiento isomérico δ_{IS}

La interacción electrostática entre el núcleo Mössbauer e la distribución de carga electrónica al rededor del mismo produce el corrimiento isomérico (δ_{IS}), por tanto el δ_{IS} es una corrección en los niveles de energía nucleares debido al hecho que la entorno electrónica de los núcleos fuente y absorvedor son dife-

rentes. Este hecho es fácilmente percibido en todos los espectros Mössbauer, por el corrimiento total del espectro en relación a $V = 0$.

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{fu}^2 [|\psi(0)_{ab}|^2 - |\psi(0)_{fo}|^2]) \quad (\text{A.8})$$

donde: $ex \rightarrow$ excitado, $fu \rightarrow$ fundamental, $ab \rightarrow$ absorvedor y $fo \rightarrow$ fuente.

A.3.2. Momento cuadrupolar Δ_{EQ}

En los sólidos cristalinos, la distribución de cargas al rededor de un núcleo atómico, principalmente electrones, en el contexto general es asimétrica. Esta alteración de la simetría, del modelo original del átomo libre, es causada por las interacciones con los átomos vecinos, todo esto genera un desdoblamiento cuadrupolar (Δ_{EQ}) de los niveles nucleares. Existe un acoplamiento entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico, efg ($\nabla \vec{E}$), producido por la distribución de cargas electrónica al rededor de los núcleos Mössbauer. En el caso de ^{57}Fe el primer estado excitado $I = 3/2$ se desdobra en dos subniveles de energía (se levanta la degeneración), en cuanto que el estado fundamental $1/2$ permanece degenerado dado que en este caso el núcleo en estado fundamental no presenta momento cuadrupolar. Consecuentemente, considerando solo esta interacción, los espectros Mössbauer presentan dos líneas de absorción, bien definidas, de acuerdo con las reglas de transición de la mecánica cuántica. Para una radiación γ no polarizado la intensidad relativa de estas dos líneas está dado por:

$$(5 - 3 \cos^2 \theta) : (3 + 3 \cos^2 \theta) \quad (\text{A.9})$$

donde θ es el ángulo entre el eje principal del efg y la dirección de incidencia de la radiación γ .

La intensidad relativa de las líneas puede dar informaciones de las orientaciones preferenciales o de textura en las muestras, la aplicación de campo magnético externo permite la determinación de la dirección principal del efg .

Por tanto el Δ_{EQ} refleja el grado de desvío, de una distribución esférica da carga electrónica al rededor de cada sitio no equivalente de Fe .

El efg es representado por el tensor gradiente de campo eléctrico (efg). Con, $\vec{E} = -\nabla V = -(\hat{i}V_x + \hat{j}V_y + \hat{k}V_z)$; $V_x = \frac{\partial V}{\partial x}$, $V_y = \frac{\partial V}{\partial y}$, $V_z = \frac{\partial V}{\partial z}$; entonces el efg es

$$\nabla \vec{E} = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{xy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

donde

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j}$$

Considerando un adecuado sistema de coordenadas, los términos fuera de la diagonal son zerados, de aquí tenemos solo dos parámetros independientes en el efg , el V_{zz} (tomado por convención) y η (parámetro de asimetría) definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Para una distribución de cargas al rededor del núcleo con simetría esférica $\eta = 0$, el mayor valor es 1.

$$\Delta = KV_{zz}(1 + \frac{1}{3}\eta)^{\frac{1}{2}} \quad (A.10)$$

En los núcleos de ^{57}Fe , con spin $3/2$ en el estado excitado y spin $1/2$ en el estado fundamental, el efg levanta parcialmente a degeneración del nivel para el spin $3/2$, y no interacciona con el spin $1/2$ teniendo en este caso $\Delta = 0$. En el caso de $\eta = 0$ el desdoblamiento cuadrupolar Δ es proporcional a V_{zz} .

$$\Delta = KV_{zz}$$

En los metales de transición, en la cual se encuentran los átomos de nuestro interés, los orbitales $3d$, tienen un papel fundamental en el momento cuadrupolar, en este caso tenemos que V_{zz} es

función de onda	V_{zz}
d_{z^2}	$\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
$d_{x^2-y^2}$	$-\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
d_{xy}	$-\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
d_{xz}	$\frac{2}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
d_{yz}	$\frac{2}{7}q\langle r^{-3} \rangle$

Acoplamiento cuadrupolar: La interacción entre un núcleo con el momento cuadrupolar eQ y un efg es representado por el hamiltoniano

$$\mathcal{H}_Q = A[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\eta/2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (\text{A.11})$$

en el caso particular, el hamiltoniana de la interacción del núcleo con el momento cuadrupolar (Δ_{EQ}) en un efg de simetría axial es

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (\text{A.12})$$

Simplificando los coeficientes para el estado de spin $3/2$ del ^{57}Fe y definiendo el parámetro $A = \frac{eQV_{zz}}{12}$, tenemos el tensor diagonalizado del hamiltoniano

$$\langle \frac{3}{2}m | \mathcal{H} | \frac{3}{2}m' \rangle = \begin{bmatrix} 3A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3A \end{bmatrix}$$

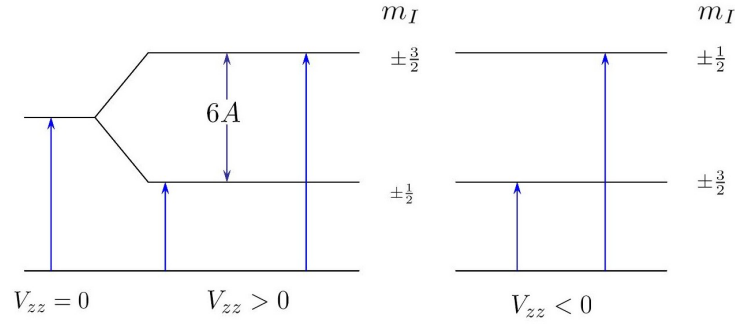


Figura A.4: Para $\eta = 0$ hace con que el desdoblamiento cuadrupolar sea V_{zz} .

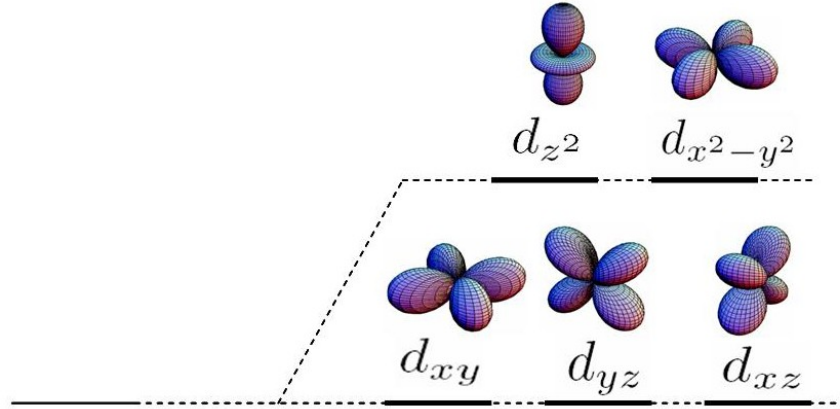


Figura A.5: Orbitales $3d$ con desdoblamiento causado por el campo cristalino.

A.3.3. Interacción magnética hiperfina (B_{HF})

La interacción hiperfina magnética está descrita po la interacción Zeeman del momento magnético dipolar nuclear con el campo efectivo H_{eff} , esta interacción levanta totalmente la degeneración de los estados nucleares, siendo representada por el hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_m = -g_n \mu_n H \hat{I}_z \quad (\text{A.13})$$

donde g_n es el factor giromagnético del estado nuclear, μ_n es el magneton nuclear.

La energía de los estados nucleares se incrementa positiva y negativamente por la cantidad E_m :

$$E_m = -g\mu_n H m_I \quad (\text{A.14})$$

donde m_I es el autovalor de I .

El campo efectivo tiene 3 contribuciones principales el campo del mismo átomo (H_{ion}), un campo generado por los iones de la red (H_{rede}) y un campo externo (H_{ext}), sin considerar al campo externo, generalmente la contribución del H_{ion} es $\approx 90\%$.

$$H_{eff} = H_{ion} + H_{rede} + H_{ext} \quad (\text{A.15})$$

Por ejemplo, cuando el núcleo de ^{57}Fe experimenta una interacción magnética y no eléctrica el estado excitado $I = 3/2$ se desdobra en 4 subniveles, y el estado base $I = 1/2$ en 2 subniveles que da lugar a 6 transiciones permitidas, por las reglas de selección de la mecánica cuántica, también llamada de regla de oro de Fermi, $\Delta m = 0, \pm 1$, de manera que en el espectro Mössbauer aparecen 6 líneas de absorción, cuyas intensidades relativas son como:

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3$$

donde $x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$, θ es el ángulo entre la dirección de la radiación γ y el campo hiperfino magnético (B_{HF}), que en el caso de ^{57}Fe la contribución mas importante proviene del término de contacto de Fermi. Para muestras policristalinas o en el caso de nanopartículas (en el régimen bloqueado) distribuidas aleatoriamente, donde todas las direcciones de los momentos magnéticos son posibles, las intensidades relativas de las líneas de absorción será como

$$3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

En la Fig. A.6 es mostrado el esquema de las transiciones permitidas en un proceso de interacción magnética, considerando la relación de intensidades como $3 : 2 : 1$.

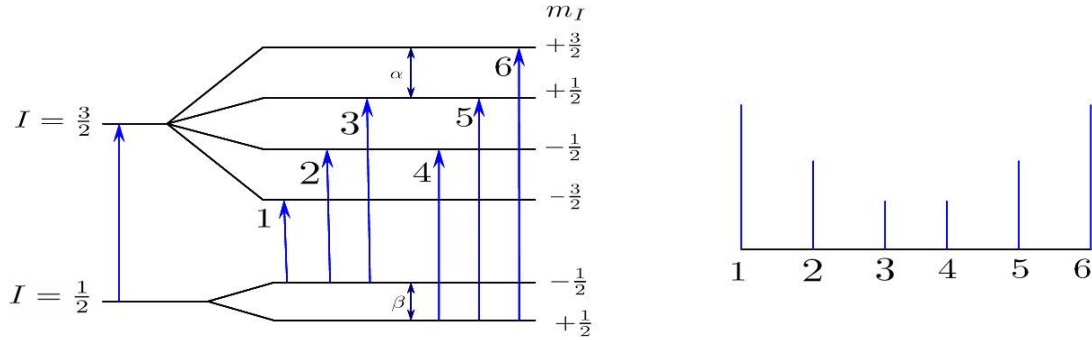


Figura A.6: Interacción magnética hiperfina (B_{HF}).

A.3.4. Interacción magnética y eléctrica combinada

En el caso general existe un acoplamiento magnético y eléctrico con los momentos nucleares, esta interacción combinada está representada por el hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_c = A[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\eta/2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] - g\beta_n \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.16})$$

En la Fig. A.7 se presenta el esquema de las transiciones permitidas en un proceso de interacción eléctrico y magnética combinado, en el que vemos claramente, por las modificaciones de las energías de transición en relación a la interacción magnética, que las intensidades y las posiciones de los picos de absorción son alteradas.

A.3.5. Espectroscopia Mössbauer con campo externo

Para el análisis de los campos hiperfinos obtenido de las medidas de espectroscopia Mössbauer con campo externo aplicado serán considerados los siguientes modelos:

(a) Partículas interactuantes sin anisotropía

Función de Langevin: será considerado el comportamiento clásico descrito por la función de Langevin, asumiendo que la energía de anisotropía magnética es insignificante comparada con la energía Zeeman de la partícula, sobre

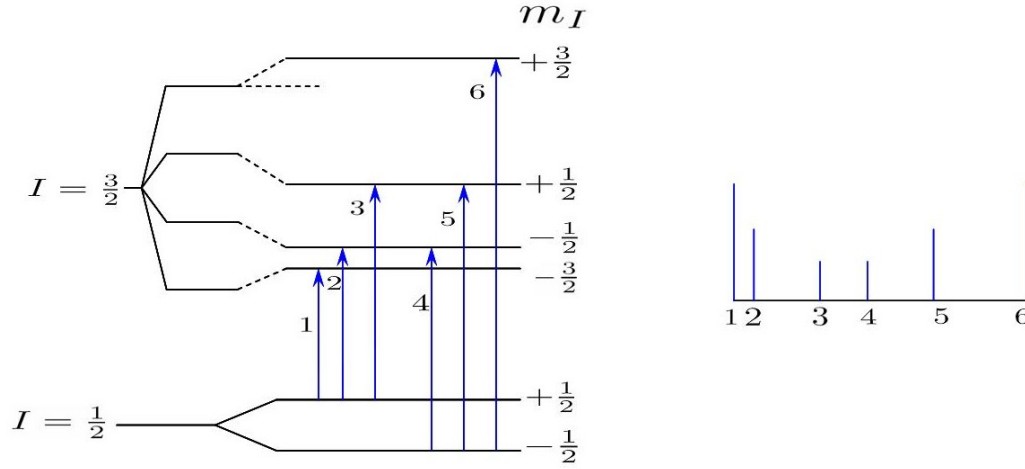


Figura A.7: Interacción magnética y eléctrica combinada.

la acción de un campo externo. El campo hiperfino medio es esencialmente proporcional a la función de Langevin, ver la sección 2.9, así tenemos que:

$$B_{\text{hf}}(B_{\text{ext}}, T) = B_{\text{obs}} + B_{\text{ext}} = B_{\text{sat}} \mathcal{L}(x) \quad (\text{A.17})$$

donde B_{sat} es el campo hiperfino de saturación, T la temperatura absoluta, k_B la constante de Boltzmann, n el número de átomos de Fe por partícula, B_{ext} es el campo magnético externo y $\mathcal{L}(x)$ es la función de Langevin.

Así, el campo hiperfino es obtenido combinando las ecuaciones 2.12 y A.17, por tanto, tenemos que:

$$B_{\text{hf}}(B_{\text{ext}}, T) = B_{\text{sat}} \left[\coth \left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T - \Theta)} \right) - \frac{k_B(T - \Theta)}{n\mu B_{\text{ext}}} \right] \quad (\text{A.18})$$

Para altos campos externos ($n\mu B_{\text{ext}}/k_B T \geq 2$) la ecuación A.18 puede ser aproximada por:

$$B_{\text{hf}}(B_{\text{ext}}, T) = B_{\text{sat}} \left[1 - \frac{k_B(T - \Theta)}{n\mu B_{\text{ext}}} \right] \quad (\text{A.19})$$

Estas relaciones A.18 y A.19 fueron usadas para la determinación del tamaño de partícula de micro cristales como, por ejemplo, Fe metálico [144], Ni [145], Co [146] y Fe_3O_4 [147] con buenos resultados.

Función de Brillouin: cuando el momento angular es cuantizado podemos asumir que la cuantización de los spins tiene un comportamiento con spin $1/2$, esto quiere decir solo son permitidas las orientaciones 0 y 180° en relación al campo externo. entonces son permitidos dos estados a los cuales corresponden dos momentos magnéticos opuestos y dos términos de energía, $E_1 = -\mu B_{ext}$ y $E_2 = \mu B_{ext}$. Así, haciendo los cálculos y aproximaciones respectivos tenemos que el campo hiperfino es:

$$B_{hf} = B_{sat} \tanh \left[\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T - \Theta)} \right] \quad (A.20)$$

En la ecuación A.20, fue introducida la temperatura Θ para llevar en cuenta las interacciones entre partículas.

(b) Partículas interaccionantes con anisotropía

Para llevar en cuenta los efectos de la anisotropía en el análisis de los campos hiperfinos será utilizada la ecuación A.20, y considerando que el campo hiperfino es proporcional a la magnetización, así se puede reescribir la ecuación A.20, como

$$\begin{aligned} \frac{B_{hf}}{B_{sat}} &= \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) - \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T - \Theta}{T} \right) \times \\ &\times \left[\left(\frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \cosh^{-2} \left(\frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) + \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \right] + \\ &+ \left(\frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T - \Theta}{T} \right)^2 \end{aligned} \quad (A.21)$$

En el caso de una fuerte anisotropía, i.e $\alpha \rightarrow \infty$, obtenemos la misma relación que A.20 para los campos hiperfinos:

$$B_{hf} \cong B_{sat} \tanh \left[\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T - \Theta)} \right] \quad (A.22)$$

Bibliografía

- [1] <http://www.nano.gov/>
- [2] <http://www.nanomedjournal.com/>; <http://www.futuremedicine.com/>
- [3] K. Krishnan, IEEE Trans. Magn. 46, 2523 (2010).
- [4] I. Hilger et al. J. Magn. Mater. 293, 314 (2005)
- [5] <http://www.multifun-project.eu>
- [6] Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles, Baraton, M.I., Ed., Los-Angeles: Am. Sci. (2002).
- [7] J. Weizenecker, B. Gleich, J. Rahmer, H. Dahnke and J. Borgert, Phys. Med. Biol. 54, L1L10 (2009).
- [8] E.U. Saritas et al., Journal of Magnetic Resonance 229, 116 (2013).
- [9] E.A. Deliyanni, N.K. Lazaridis, E.N. Peleka, K.A. Matis, Environ. Sci. Pollut. Res. 11, 18 (2004).
- [10] A.R. Mandavian, M.A.S. Mirrahi, Chem. Eng. J. 159,264 (2010).
- [11] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, J. Colloid Interface Sci. 349, 293 (2010).
- [12] A.Z.M. Badruddoza, A.S.H. Tay, P.Y. Tan, K. Hidajat, M.S. Uddin, J. Hazard. Mater. 185, 1177 (2011).
- [13] J.F. Liu, Z.S. Zhao, G.B. Jiang, Environ. Sci. Technol. 42, 6949 (2008).
- [14] S.H. Huang, D.H. Chen, J. Hazard. Mater. 163,174 (2009).
- [15] X.-h. Guan, Y.-c. Qin, L.-w. Wang, R. Yin, M. Lu, Y.-j. Yang, Chin. J. Environ. Sci. 28, 436 (2007).
- [16] J. Hu, G.H. Chen, I.M.C. Lo, Water Res. 39, 4528 (2005).
- [17] J. Hu, G.H. Chen, I.M.C. Lo, J. Environ. Eng.-ASCE. 132, 709 (2006).
- [18] P.R. Grossl, D.L. Sparks, C.C. Ainsworth, Environ. Sci. Technol. 28,1422 (1994).
- [19] Y.H. Chen, F.A. Li, J. Colloid Interface Sci. 347,277 (2010).
- [20] M. Fan, T. Boonfueng, Y. Xu, L. Axe, T.A. Tyson, J. Colloid Interface Sci. 281, 39 (2005).

- [21] J.E. Macdonald, J.G.C. Veinot, *Langmuir* 24, 7169 (2008).
- [22] <http://www.youtube.com/watch?v=EAG9YmCOXG4>
- [23] Cynthia L. Warner *et al.*, *ChemSusChem* 3, 6, 749 (2010).
- [24] Sundaresan, A., Rao, C.N.R., *Nano Today* 4, 96 (2009)
- [25] Chatterjee, J., Haik, Y., Chen, C., S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257, 113 (2003)
- [26] Yavuz, C.T., Prakash, A., Mayo, J.T., Colvin, V.L., *Chemical Engineering Science* 64, 2510 (2009)
- [27] de Vicente, I. *et al.* *Journal of Hazardous Materials* 181, 375 (2010)
- [28] Hoffmann, C., Franzreb, M., *IEEE Transactions on Magnetics* 40, 456 (2004).
- [29] Hoffmann, C., Franzreb, M., *IEEE Transactions on Magnetics* 40, 462 (2004)
- [30] Svoboda, J., *Minerals Engineering* 14, 1493 (2001)
- [31] Samuel C.N. Tang, Irene M.C. Lo, *water research* 47, 2613 (2013).
- [32] Kittel, C. *Einführung in die Fest-körperphysik*; 8th edn.; R. Oldenbourg Verlag: München, Wien, 1989.
- [33] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Saunders College: Philadelphia, 1976.
- [34] D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 34, 7542 (1986)
- [35] G. M. Genkin and M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* 64, 794 (1994).
- [36] Dormann, J.L., Fiorani, D., and Tronc, E., *Adv. Chem. Phys.*, 98, 283 (1997).
- [37] Batlle, X. and Labarta, A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 15 (2002).
- [38] Leslie-Pelecky, D.L. and Rieke, R.D., *Chem. Mater.*, 8, 1770 (1996).
- [39] Jacobs, I.S. and Bean, C.P., *Fine Particles, Thin Films, and Exchange Anisotropy (Effects of Finite Dimensions and Interfaces on the Basic Properties of Ferromagnets)*, Magnetism, Eds. New York: Academic, 1963, vol. 3, pp. 271-350 (1963).
- [40] Ji, T., Shi, H., Zhao, J., and Zhao, Y., *J. Magn. Magn. Mater.*, 212, 189 (2000).
- [41] Mørup, S., Bødker, F., Hendriksen, P.V., and Linderøth, S., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 52, 287 (1995).
- [42] Petrov, Yu.I., Moscow: Nauka, 1986.
- [43] Chen, J.P., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., and Hadjipanayis, G.C., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 51, 11527 (1995).
- [44] Wohlfarth, E.P., *Phys. Lett. A* 70, 489 (1979).

- [45] Sappey, R., Vincent, E., Hadacek, N., et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 56, 14551 (1997).
- [46] Bødker, F., Mørup, S., and Linderøth, S., Phys. Rev. Lett. 72, 282 (1994).
- [47] OGrady, K. and Bradbury, A., J. Magn. Magn. Mater. 39, 91 (1983).
- [48] Blanco-Mantecón, M. and OGrady, K., J. Magn. Magn. Mater., 203, 50 (1999).
- [49] Hansen, M.F. and Mørup, S., J. Magn. Magn. Mater. 203, 214 (1999).
- [50] Leslie-Pelecky, D.L., Zhang, X.Q., and Rieke, R.D., J. Appl. Phys. 79, 5312 (1996).
- [51] Chantrell, R.W., Walmsley, N.S., Gore, J., and Maylin, M., J. Appl. Phys. 85, 4340 (1999).
- [52] Peng, D.L., Sumiyama, K., Hihara, T., et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 61, 3103 (2000).
- [53] Petit, C. and Pileni, M.P., Appl. Surf. Sci. 162/163, 519 (2000).
- [54] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc. 109, 5649 (1987).
- [55] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R.N. Muller, Chemical Reviews 108, 2064 (2008).
- [56] Jean-Pierre Jolivet, Elisabeth Tronc, Corinne Chaneac, C. R. Geoscience 338, 488 (2006)
- [57] G. Kh. Rozenberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 045705 (2006).
- [58] N. F. Mott, Adv. S. S. Phys, Festkörprobleme 19, 331 (1979).
- [59] J.P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage, Clays Clay Miner. 40, 531 (1992).
- [60] E. Tronc, P. Belleville, J.-P. Jolivet, J. Livage, Langmuir 8, 313 (1992).
- [61] J.P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, C. R. Chimie 5, 659 (2003).
- [62] J.-P. Jolivet, L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, Mater. Res. Symp. Proc. 432, 145 (1997).
- [63] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, P. Euzen, J. Mater. Chem. 14, 3281 (2004).
- [64] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J.-P. Jolivet, J. Colloid Interface Sci. 205, 205 (1998).
- [65] J.P. Jolivet, E. Tronc, J. Colloid Interface Sci. 125, 688 (1988).
- [66] E. Tronc, J.P. Jolivet, Adsorption Sci. Technol. 1, 247(1984).
- [67] E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Lefebvre, R. Massart, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 80, 2619 (1984).
- [68] E. Tronc, J.P. Jolivet, P. Belleville, J. Livage, Hyperf. Interact. 46, 637 (1989).

- [69] P. Belleville, J.-P. Jolivet, E. Tronc, J. Livage, J. Colloid Interface Sci. 150 (1992) 453460.
- [70] J.P. Jolivet, E. Tronc, C. Barbé, J. Livage, J. Colloid Interface Sci. 138 (1990) 465472.
- [71] J.C. Bacri, R. Perzinski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. Magn. Magn. Mater. 85, 27 (1990).
- [72] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, Phys. Rev. E 68, 21405 (2003).
- [73] J.-C. Dabadie, P. Fabre, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, J. Phys.: Condens. Matter 2 (Suppl.) SA291 (1990).
- [74] P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, Phys. Rev. Lett. 64, 539 (1990).
- [75] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, R. Massart, J. Mater. Res. 13, 2981 (1998).
- [76] E. Tronc *et al.* J. Magn. Magn. Mater. 262, 6 (2003).
- [77] Shouheng Sun *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 126, 273 (2004).
- [78] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, J. Colloid Interface Sci. 314, 274 (2007).
- [79] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Angew. Chem., Int. Ed. 46, 1222(2007).
- [80] H.C. Schwarzer and W. Peukert, Chemical Engineering Communications 191, 580 (2004).
- [81] J.P. Jolivet, C. Chanéac and E. Tronc, Chemical Communications 10, 481 (2004).
- [82] T. Hyeon, Chem. Commun. 8, 927 (2003).
- [83] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J.J. Le Jeune, P.J. Jallet, Colloid Interface Sci. 212, 474 (1999).
- [84] E. Tronc, P. Belleville, J.-P. Jolivet, J. Livage, Langmuir 8, 313 (1992).
- [85] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. OHoro, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman, Science 257, 219 (1992).
- [86] L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y.J. Ying, Appl. Phys. 81, 6892 (1997).
- [87] L. Shen, P.E. Laibinis, T.A. Hatton, Langmuir 15, 447 (1999).
- [88] R.Y. Hong, J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei, J. Magn. Magn. Mater. 320, 1605 (2008).
- [89] C.Q. Hu, Z.H. Gao, X.R. Yang, Chem. Phys. Lett. 429, 513 (2006).
- [90] X. Qui, Chin. J. Chem. 18, 834 (2000).
- [91] R. Massart, V. Cabuil, J. Chim. Phys. 84, 7 (1987).
- [92] A.K. Gupta, S. Wells, IEEE Trans. Nanobiosci. 3, 66 (2004).

- [93] D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed, J. Magn. Magn. Mater. 30, 225 (2001).
- [94] M.P. Pileni and N. Duxin, Chemical Innovation 30, 25 (2000).
- [95] Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu and A. Elaissari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 257, 69 (2003).
- [96] S. Sun and H. Zeng, Journal of the American Chemical Society 124, 8204 (2002).
- [97] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J.M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey and G. Rogez, Chemistry of Materials 18, 4399 (2006).
- [98] J. Wang, Z. Peng, Y. Huang and Q. Chen, Journal of Crystal Growth 263, 616 (2004).
- [99] N. Mizutani, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai, Bulletin of Materials Science 31, 713 (2008).
- [100] S. Palmacci, L. Josephson, E.V. Groman, U.S. Patent 5, 262,176, 1995; Chem. Abstr. 122, 309897 (1996).
- [101] U. Hafeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zbrorowski, Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Plenum Press, New York, 1997.
- [102] R. Arshady, Radiolabeled and Magnetic Particles in Medicine and Biology, Vol. 3, Citrus Books, London, UK, 2001.
- [103] L.N. Okassa, H. Marchais, L. Douziech-Eyrolles, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, P. Dubois, I. Chourpa, Int. J. Pharm. 302, 187 (2005).
- [104] L. Shen, P.E. Laibinis, T.A. Hatton, Langmuir 15, 447 (1999).
- [105] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, J. Phys. Chem. B 105, 1168 (2001).
- [106] S. Sun, C.B. Murray, J. Appl. Phys. 85, 4325 (1999).
- [107] Y. Lu, X. Lu, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, J. Solid State Chem. 181, 1530 (2008).
- [108] Hoffman K. L., Han I. Y., Dawson, J. Food Prot. 64, 885 (2001).
- [109] Ouattar B., Simard R. E., Pielt G., Bégin A., Holley R. A., Int. J. Food Microbiol. 62, 139 (2000).
- [110] W. Kohn and A. Yaniv, Phys. Rev. B 20, 4948 (1979).
- [111] R.L. Mössbauer, Gammastrahlung in Ir^{191} , Z. Physik 151, 124 (1958).
- [112] R. s. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, Phys. Rev. B 128, 2207 (1962).
- [113] M. F. Hansen, c. Bender Koch, S. Mørup, Phys.Rev. B 62, 1124 (2000).
- [114] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B 12, 842 (1975).
- [115] A. L. patterson, Phys. Rev. B 56, 978 (1939).

- [116] W. T. Herrera *et al.*, Phys. Rev. B 84, 014430 (2011).
- [117] A. Niazi, P. Poddar and A. K. Rastogi, Current Science, Vol. 79, 1, (2000).
- [118] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, O. E. Patiño, Rev. Colombiana de Fís., 38, 77 (2006).
- [119] D. O. Smith, Rev. Sci. Instr. 27, 261 (1956).
- [120] M. Springfold, J. R. Stockton, W. R. Wampler, J. Phys. E: Sci. Instrum., 4, 1036 (1971).
- [121] A. Zieba and S. Foner, Rev. Sci. Instr. 53, 1344 (1982).
- [122] Mallinson J., J. Appl. Phys. 37, 2514, (1966).
- [123] Xiaonong Xu, Aimin Sun, Xin Jin, Hongchang Fan and Xixian Yao, Rev. Sci. Instrum. 67, 3914 (1996)
- [124] Bowden, G. J., J. Phys. E Sci. Instrum., 5, 1115 (1972).
- [125] C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneveldt, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B 23, 1384 (1981).
- [126] D. Chapman, D.R. Lloyd, R.H. Prince, J. Chem. Soc. 3645 (1963).
- [127] L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 3rd ed., Wiley and Sons, New York, p. 185 (1975).
- [128] N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley and Sons, Chichester, England, p. 163 (1994).
- [129] D. Lin-Vein, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, Boston, USA, 1991.
- [130] K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 85, 309 (1963).
- [131] S. Dragan, A.J. Fitch, Chem. Educ. 75, 1018 (1998).
- [132] D. Chapman, D.R. Lloyd, R.H. Prince, J. Chem. Soc. 1766 (1955).
- [133] Enver Murad and Janice L. Bishop, American Mineralogist 85, 716 (2000).
- [134] Weng Shifu, Wu Jinguang, Xu Guangxian, Proc. SPIE, 7th Intl Conf on Fourier Transform Spectroscopy 1145, 340 (1989); doi:10.1117/12.969490
- [135] Cynthia *et al.*, Chem Sus. Chem. 3, 749 (2010).
- [136] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B 56, 6086 (1997).
- [137] M. Respaud, J. M. Broto, et al., Phys. Rev. B 57, 2925 (1998).
- [138] D.A Garanin, Phys. Rev. B 54, 3250 (1996).
- [139] P. J. Cregg, L. Bessais, J. Magn. Magn. Mat. 202, 554 (1999).

- [140] R.W. Chantrell, N.Y. Ayoub, J. Popplewell, J. Magn. Magn. Mat. **53**, 199 (1985).
- [141] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, J. Appl. Phys. **84**, 5114 (1998).
- [142] Christian R. Ast and Hartmut Höchst, Phys. Rev. Lett **87**, 177602 (2001).
- [143] W. T. Herrera, Tesis de doctorado: *Nanoclusters magnéticos em Filmes Metálicos não Magnéticos (Fe/Ag) e Supercondutores (Co/Bi)*. CBPF, Rio de Janeiro, Brasil (2011).
- [144] S. Morup, H. Topsoe, B.S. Clausen, Phys. Scripta **25**, 713 (1982).
- [145] S. Morup, B.S. Clausen, H. Topsoe, J. de Phys. Colloq. **40** C2-78 (1979).
- [146] S. Morup et al., Intern. Conf. On the Applications of the Mössbauer Effect, Jaipur, India, p.463. (1981).
- [147] T. Shinjo, Surface Sci. **12**, 51 (1991).
- [148] Donald L. Smith, *Thin Film Deposition, Principles and Practice*, By MacGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-058502-4, (1995).
- [149] Matthias Wutting and Xiangdong Liu, *Ultra thin Metal Films, Magnetic and Structural Properties*, in Springer Tracks in Modern Physics, ISBN 3-540-58359-9, 0081-3869 (2004).
- [150] Dino Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, in Springer, series: Nanostructure Science and Technology, ISBN 0-387 23279-6, (2005).